

Rapport Seine-Aval 4



ISOMET

Etude de la signature isotopique
des métaux dans l'estuaire de la Seine.
Une information essentielle pour le traçage
et la discrimination des sources de processus.



Chiffolleau J-F., Sonke J.



Octobre 2012



GIP Seine-Aval
Pôle Régional des Savoirs
115 Bd de l'Europe
76 100 - Rouen

tel : 02 35 08 37 64
<http://www.seine-aval.fr>

Le projet ISOMET

Etude de la signature isotopique des métaux dans l'estuaire de la Seine. Une information essentielle pour le traçage et la discrimination des sources et processus.

Jean-François Chiffolleau^a, Jeroen E. Sonke^b, Dominique Auger^a, Jane Bretaudeau^a, Thomas Joguet^a, Myriam Larrieu^b, Laure Laffont^b, Jonathan Prunier^b, Emmanuelle Rozuel^a & Cyril Zouiten^b

^a*IFREMER Centre de NANTES, Unité RBE/BE, Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Métalliques, BP 21105, 44311 Nantes cedex*

^b*Géosciences Environnement Toulouse – Observatoire Midi-Pyrénées – Université de Toulouse, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse*

Sommaire

Le projet ISOMET a utilisé une approche originale pour étudier les sources et le devenir de certains métaux dans l'estuaire de la Seine : d'une part en mettant en parallèle des échantillons contemporains, prélevés durant le projet, et des échantillons historiques issus de carottes sédimentaires ou de banques d'échantillons, et d'autre part en identifiant dès que c'était possible une signature propre à chaque source.

Grâce à cette approche, une évolution avec le temps des sources contaminantes a été observée en mettant à profit les observatoires disponibles (banques d'échantillons, carottes). Les signatures isotopiques du plomb et du zinc suggèrent des changements de la source anthropique principale vers l'estuaire entre 1964 et 2007. En particulier, 3 sources de plomb anthropique très distinctes ont été mises en évidence, une première source de caractéristiques industrielles et provenant de l'amont de la Seine, une deuxième source industrielle de caractéristiques très différentes de la précédente, attribuable à l'industrie de fabrication des écrans cathodiques et provenant de l'Eure. Enfin une troisième source très importante pourrait trouver son origine dans les rejets de phosphogypses, sous-produits de l'industrie de l'acide phosphorique, dans la région rouennaise. De même, les apports d'usines métallurgiques ont laissé place au zinc urbain provenant des eaux de percolation et des stations d'épuration, alors que les signatures isotopiques du mercure suggèrent que depuis le début des années 90 une domination par le mercure industriel et/ou technologique a évolué vers une autre source, par contre difficilement identifiable par l'isotopie.

Ces résultats ont toutefois mis en évidence quelques manques tels que l'identification des signatures de sources potentielles : la colonne d'eau marine et/ou estuarienne, les apports anciens qui peuvent encore être disponibles dans des banques ou musées (phosphogypses pour le plomb, rejets de métallurgie pour le zinc). Cette étude suggère aussi d'étudier plus précisément d'autres sources telles que les stations d'épurations.

Enfin, les signatures isotopiques ont montré le devenir des éléments chimiques étudiés dans l'estuaire de la Seine, et caractérisé en particulier les apports enregistrés par les différents observatoires. On a ainsi pu voir que la carotte RHAPSODIS prélevée dans le port de Rouen avait enregistré, outre les apports de l'amont, les fractions les plus fines des phosphogypses rejetés pendant des années dans cette région alors que le réseau ROCCH, via sa banque d'échantillons, avait intégré tous les apports intra-estuariens et de l'amont, relativisant quelque peu les observations de la carotte en question ci-dessus. Les signatures isotopiques du mercure dans les moules du ROCCH proposent un rôle important à la destruction photochimique du méthyl-mercure dans l'estuaire proprement dit. Si les concentrations en mercure total dans les moules diminuent avec le temps entre 1992 et 2006, les teneurs en méthyl-mercure restent constantes. L'estuaire de la Seine apparaît donc comme un réacteur biochimique géant où le méthyl-mercure est à la fois produit (par les bactéries dans les sédiments) et détruit (par le soleil) sans être très influencé par l'apport de mercure inorganique continental.

1. Introduction

La contamination de l'estuaire de la Seine par les métaux a été abondamment étudiée durant les premières phases du programme scientifique SEINE-AVAL et a donné lieu à de nombreux rapports, publications, thèses, conférences et autres posters référencés dans la base du GIP SEINE-AVAL (Chiffolleau *et al.*, 1994, 1999, 2001a ; Cozic *et al.*, 2008 ; Gonzalez *et al.*, 2001 ; Michel *et al.*, 1999 et 2001 ; Thouvenin *et al.*, 2007). Les niveaux de concentration de certains éléments traces répertoriés dans les listes internationales de substances dangereuses (cadmium, plomb, nickel, mercure, cuivre, zinc...) ont été évalués, montrant d'une part une très forte contamination de tous les réservoirs biogéochimiques dans les premières années de l'étude et d'autre part une amélioration apparente de la situation avec le temps. En parallèle, les réseaux régionaux et nationaux d'observation ont confirmé ces tendances.

Au début de l'étude, les métaux traces provenaient majoritairement de l'amont et les apports intra-estuariens étaient très minoritaires. Toutefois, la modélisation de la dynamique des contaminants a toujours montré une difficulté à boucler les bilans entrée - sortie de l'estuaire, du fait d'une part de la complexité des phénomènes mis en jeu (spéciation, échanges dissous - particulaires, rôle de la matière organique), mais aussi de l'évaluation et de la prise en compte des différentes sources dans l'estuaire, à savoir d'une part les apports (rejets urbains, affluents, rejets industriels, rejets agricoles diffus, apports atmosphériques) et d'autre part les sources secondaires (sédiment, bouchon vaseux). Actuellement, avec la décroissance des apports de l'amont, ces sources autrefois quasiment négligeables deviennent importantes. C'est en particulier le cas pour le cadmium, dont les niveaux mesurés dans les moules dans le cadre du RNO, restent élevés comparés à d'autres sites du littoral Français, et pour le plomb qui malgré une décroissance continue dans les apports à Poses et dans les MES de l'estuaire, ne diminue que depuis peu de temps dans ces mêmes mollusques en milieu côtier. La compréhension plus fine du comportement des métaux tel que le plomb, le cadmium, le mercure et le zinc (qui font partie de la liste prioritaire des contaminants devant être suivis dans le cadre de la DCE, Directive Cadre Européenne sur l'Eau,) et leur traçabilité passe donc par de nouveaux outils. La mesure des différents isotopes stables de ces métaux semble en mesure d'apporter des éléments très intéressants dans ce contexte.

Depuis l'avènement des premiers ICP-MS, systèmes couplés de mesure des traces mettant en jeu d'une part une introduction d'échantillons extrêmement dynamique et d'autre part une détection par spectrométrie de masse, très sélective et très sensible, la mesure de certains isotopes a été rendue possible, notamment ceux du plomb pour lesquels la précision requise pour les discriminer n'est « que » de l'ordre du 1/10.000^{ème}. En revanche, pour des éléments moins classiques comme le zinc, le cadmium, le cuivre ou le mercure, cette technique ne s'avère pas suffisante pour effectuer ce travail. Or, depuis 15 ans la spectrométrie de masse multi-collection à torche à plasma (MC-ICP-MS) permet d'explorer un nouveau champ de recherche en géosciences : celui du fractionnement des isotopes stables « non-traditionnels », c'est à dire ceux des éléments dont on ne pouvait que difficilement étudier la géochimie isotopique auparavant, tels le fer, le mercure, le zinc, le magnésium... Ces éléments montrent dans la nature des fractionnements isotopiques souvent plus faibles que ceux des isotopes « traditionnels », tels ceux du carbone, de l'oxygène ou de l'hydrogène, et le gain apporté par le MC-ICP-MS en termes de reproductibilité et justesse des mesures isotopiques de ces éléments est tel que ces « nouveaux isotopes » deviennent maintenant accessibles au géochimiste.

Dans ce projet, nous avons ciblé quatre métaux, le cadmium, le plomb, le zinc et le mercure, afin d'explorer leurs variations isotopiques dans l'estuaire de la Seine et leur potentiel de traçage de sources et processus. De très nombreuses publications scientifiques ont été écrites sur ce sujet, dont une centaine sur les isotopes du zinc, du mercure et du cadmium depuis le début de cette décennie, qui ont illustré l'intérêt de ces « nouveaux » isotopes stables dans le sens où ils fractionnent souvent différemment des isotopes stables traditionnels car ils ont des propriétés physicochimiques différentes. Toutefois, avant ISOMET aucune région estuarienne n'avait été étudiée dans sa globalité. Malheureusement, des problèmes techniques sont apparus dans la mesure du cadmium qui ont rendu cette partie d'étude impossible dans le temps du projet.

2. Site de l'étude et stratégie d'échantillonnage

L'estuaire de la Seine est situé à l'exutoire du bassin versant de la Seine et correspond aux 160 derniers kilomètres du fleuve. Outre la métropole parisienne (10 millions d'habitants) qui contribue fortement aux apports amont de contaminants, l'estuaire de la Seine héberge deux agglomérations riveraines majeures : Rouen (400 000 habitants) et Le Havre (250 000 habitants), deux ports maritimes d'importance internationale : Rouen et Le Havre, quatre zones industrielles majeures : Elbeuf, Rouen, Port Jérôme, Le Havre, et est bordé par de nombreux terrains agricoles. Ces différentes activités (urbaines, industrielles et agricoles) sont autant de pressions sur le milieu et de sources de contaminants dont l'estuaire subit les apports et les problèmes de qualité de l'eau qui en découlent.

Le site de l'estuaire de la Seine a été abondamment décrit dans la littérature, notamment depuis l'avènement de la première phase du programme scientifique Seine-Aval (<http://seine-aval.crihan.fr/>). Il s'agit d'un estuaire macrotidal recevant les eaux de la rivière Seine dont le débit moyen est de l'ordre de $450 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ à Poses, la limite amont de l'estuaire. Le débit solide est d'environ $650\,000 \text{ tonnes an}^{-1}$. Les trois quarts amont du linéaire de l'estuaire sont le domaine de l'eau douce, et une zone de mélange eau douce – eau salée se développe du pont de Tancarville jusqu'à la mer, la limite maximale amont de l'intrusion saline se situant à Vieux Port (Figure 1). L'année 2009, période d'étude du présent programme d'étude, a été caractérisée hydrologiquement par une crue moyenne ($800 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) en janvier-février, et une longue période d'étiage de juillet à novembre.

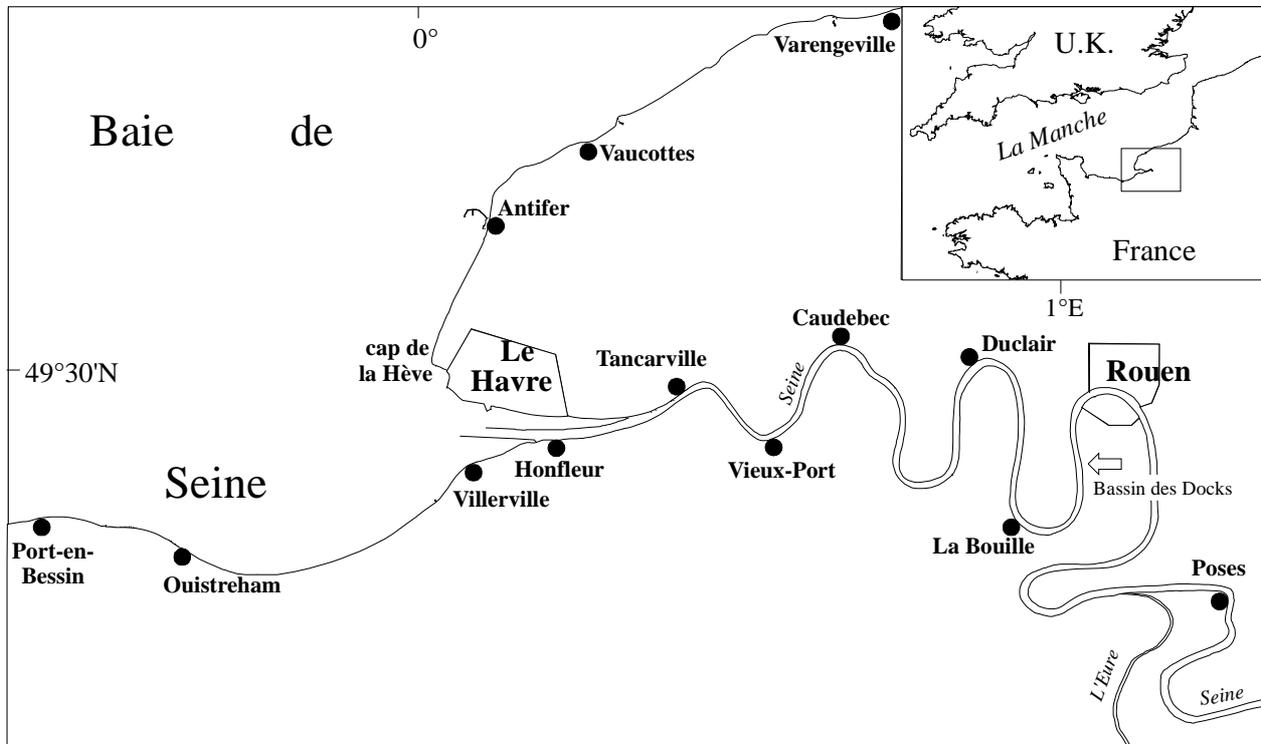


Figure 1 – Site d'étude

Pour notre étude, nous avons utilisé plusieurs banques d'échantillons pouvant retracer les chroniques historiques de la contamination de l'estuaire : tout d'abord le RNO, Réseau National d'Observation, qui suit à haute fréquence depuis plus de 30 ans l'évolution de la contamination chimique du littoral en mesurant les contaminants dans la chair des mollusques côtiers. Les moules objets du suivi ISOMET (le ROCCH, Réseau d'Observation de la Contamination Chimique, a pris la suite du RNO en 1997) proviennent du cap de la Hève (Figure 1) dans le panache de la Seine, sur la rive droite. Elles ont été prélevées chaque mois de février depuis 1979 et sont conservées à l'état lyophilisé dans la mytilothèque, banque d'organismes du département « Biogéochimie et Ecotoxicologie » au centre IFREMER de Nantes (<http://wwz.ifremer.fr/pollution>). Les moules sont prélevées dans le cadre du Réseau d'Observation de la Contamination CHimique suivant un protocole déposé (ROCCH, 2011). Il consiste en un prélèvement toujours à la même période de l'année (mois de février) de 50 individus d'une taille comprise entre 35 et 65 mm, qui sont dépurés pendant 24 heures dans l'eau du site décantée, puis décoquillés, égouttés, broyés et lyophilisés.

Ensuite une carotte sédimentaire, prélevée en aval de Rouen dans le cadre du programme scientifique Seine-Aval, la carotte RHAPSODIS, dont les horizons les plus anciens sont datés autour de l'année 1970. La carotte RHAPSODIS a été prélevée le 8 avril 2008 dans le bassin des docks en aval de Rouen par les équipes du Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg (IRSN) et de l'unité Morphodynamique Continentale et Côtière (M2C) de l'université de Caen. Les prélèvements des sédiments de la carotte RHAPSODIS ont été effectués suivant le protocole décrit par Berthe *et al.* pour SEINE-AVAL 4. Il a consisté en un déploiement de 2 carottiers, le carottier AMAURY pour la vase molle et un carottier à percussion pour la vase consolidée. Les carottes d'une longueur supérieure à 5m ont été tronçonnées puis coupées en environ 110 tranches et immédiatement congelées. Les différentes tranches ont alors été lyophilisées, celles destinées à ISOMET étant envoyées à Nantes pour analyse.

Le suivi des apports de l'amont a été effectué à Poses en 2009 chaque mois. Enfin, la colonne d'eau a été échantillonnée depuis Poses jusqu'à la mer durant 2 campagnes PEBEO-1 en mars 2009 et PEBEO-2 en septembre 2009. et sur les affluents intra-estuariens dont l'Eure qui de plus a fait l'objet d'une étude individuelle en septembre 2011. La colonne d'eau a été échantillonnée en amont depuis les ponts et/ou pontons, directement dans la bouteille à prélèvement en polyéthylène préalablement lavée (voir Chiffolleau *et al.*, 1994 par exemple), fixée sur un câble en nylon et lestée par un poids de plomb emballé dans 2 sacs de polyéthylène. Dans le gradient de salinité, les échantillons ont également été prélevés à la main depuis un zodiac. De retour au laboratoire, les échantillons ont systématiquement été filtrés sur une membrane de polycarbonate de porosité 0.4 μm préalablement lavée, sous pression. Les filtres ont été congelés immédiatement jusqu'à l'analyse. Les échantillons de phase dissoute ont été stabilisés à $\text{pH} < 2$ par adjonction d'acide nitrique SUPRAPUR (Merck).

3. Distribution du plomb dans l'estuaire de la Seine

Le plomb a une place de choix parmi le cortège de contaminants qui ont transité et transitent encore Poses et la mer. Il s'agit d'un métal largement utilisé depuis la période antique (l'extraction de plomb a connu son apogée à l'époque romaine) dont la présence dans l'environnement peut être attribuée à trois grandes sources de contamination qui ont conjugué leurs effets : (1) une pollution d'origine industrielle, souvent ancienne (activités minières, fonderies primaires ou de recyclage, fabriques de batteries, incinération des déchets...) qui s'est dispersée par voie atmosphérique, surtout au voisinage des sites d'activité, mais aussi à très longue distance ; (2) l'usage important des pigments au plomb dans les peintures, depuis la fin du XIX^{ème} siècle jusqu'au milieu du XX^{ème} siècle et (3) l'utilisation des alkyls de plomb comme antidétonants introduits dans l'essence notamment depuis le milieu du XX^{ème} siècle.

Bien que les concentrations en plomb baissent depuis quelques années dans l'estuaire de la Seine comme en attestent les mesures effectuées dans la chair de moule dans le cadre du réseau d'observation de la contamination chimique (ROCCH), qui a pris la suite du RNO (<http://www.ifremer.fr/envlit/>), la contamination se maintient à un niveau important par comparaison avec les autres régions du littoral Manche-Atlantique (Figure 2).

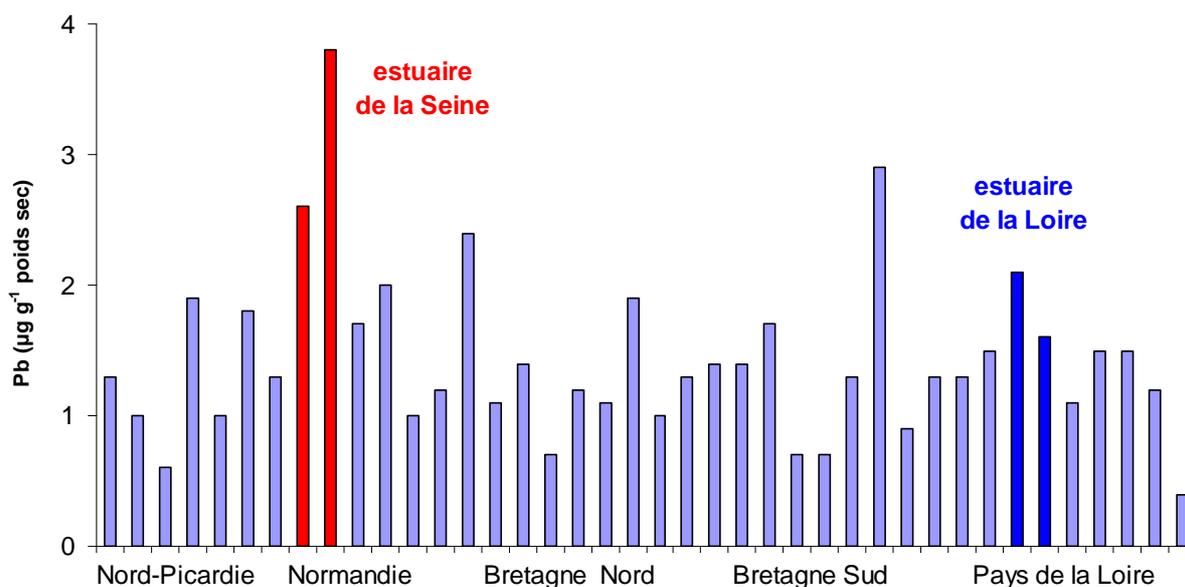


Figure 2 – Distribution du plomb dans la chair de moule du littoral Manche – Atlantique en février 2010. Données du ROCCH.

Les apports de plomb à l'estuaire de la Seine sont attribuables en grande partie aux rejets en amont dans le bassin versant. Toutefois, le recensement des installations émettrices de plomb directement dans les eaux (Tableaux 1 et 2) fait état d'un rejet très important (parmi les plus importants au niveau national au début des années 2000) par usine LG Philips displays de Dreux, fabriquant de tubes cathodiques.

Installation	Commune	Secteur d'activité	Émissions en 2001
Aluminium Pechiney (groupe Alcan)	Gardanne (13)	Aluminium	19 000 ⁶
Metaleurop Nord (groupe Metaleurop) Usine fermée depuis 2002	Noyelles Godault (62)	Plomb 1 ^{ère} fusion	4 000
LG Philips Displays France	Dreux (28)	Fabrication de tubes cathodiques	3 540
CEAC (groupe Exide)	Lille (59)	Fabrication de batteries au plomb	2 150
Mines de potasse d'Alsace (MDPA) (groupe Entreprise minière et chimique) Activités arrêtées depuis 2002	Wittelsheim (68)	Extraction de potasse	2 130
Umicore France	Auby (59)	Zinc	1 710

Tableau 1. Installations industrielles les plus émettrices de plomb dans l'eau (rejets directs et indirects) en 2001 et leurs émissions de plomb dans l'eau (en kg) ;
(Source : EPER, European Pollutant Emission Register)

Nous nous proposons donc ici de revisiter le problème du plomb dans l'estuaire de la Seine en utilisant un outil moderne, la partition isotopique. Il s'agit d'adjoindre à la mesure du plomb total, somme de 4 isotopes stables de plomb dans une matrice donnée, la mesure simultanée de chacun de ces isotopes et d'en évaluer la part respective dans la teneur en plomb.

LISTE DES ÉTABLISSEMENTS	ETABLISSEMENT	LOCALISATION	ACTIVITÉ PRINCIPALE	Emissions pour le polluant Plomb et ses composés (Pb) en eau direct en kg/an							
				2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
	Ig philips displays france	28104 Dreux	Mécanique, traitements de surfaces	1 900	1 500	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	mine amélie	68310 Wittelsheim	Industries extractives	1 600	1 800	2 660	1 580	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	nyrstar france	59950 Auby	Sidérurgie, métallurgie, coke	1 200	380	238	97	58	42	40	36
	thomson videoglass	77792 Nemours	Industries minérales	480	250	214	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	arkema	57501 Saint-Avold	Chimie et parachimie	370	30	n.d.	n.d.	6,0	4,0	6,0	3,0
	trigano jardin	41170 Cormenon	Mécanique, traitements de surfaces	270	n.d.	233	139	0,20	0,16	0,056	0,037
	tioxide europe s.a.s	62102 Calais	Chimie et parachimie	230	260	210	200	100	170	120	100
	ascometal usine de fos	13771 Fos-sur-Mer	Sidérurgie, métallurgie, coke	200	100	131	91	175	116	n.d.	n.d.
	arc international.- site industriel d'arques	62510 Arques	Industries minérales	180	100	94	164	74	43	31	13

Tableau 2 – Extrait du Répertoire Français des émissions polluantes, INERIS
(<http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/TREP/index>)

Nous allons dans un premier temps dresser la chronique de l'évolution des signatures isotopiques du plomb depuis plus de 30 ans en amont et en aval de l'estuaire. La situation actuelle est étudiée par la mesure des isotopes du plomb dans la colonne d'eau tout d'abord à Poses, entrée de l'estuaire, durant un cycle annuel, puis dans 2 profils longitudinaux de Poses à la mer. Dans ce propos, la phase dissoute et les matières en suspension sont analysées. Enfin, les apports latéraux (affluents de la Seine à l'intérieur de l'estuaire) sont ainsi explorés.

Ce jeu de données unique doit pouvoir mettre en évidence la signature actuelle du plomb dans l'estuaire de la Seine et la relier à des sources, récentes et toujours actives ou passées, mais non encore épuisées.

3.1 - Matériel et méthodes

3.1.1 - Traitement des échantillons et analyses

Le plomb dans la chair de moules a été analysé par ICP-MS quadrupôle THERMO ELEMENTAL X-series après minéralisation de 200 mg de tissus en milieu acide par micro-ondes.

Le plomb dans les sédiments et matières en suspension a été analysé par ICP-MS THERMO ELEMENTAL X-series après-minéralisation totale en bombe fermée par un mélange d'HCl, HNO₃ et HF, une évaporation des acides puis une reprise par HNO₃.

Le plomb dissous a été mesuré par ICP-MS THERMO ELEMENTAL X-series après une étape d'extraction-préconcentration par APDC et DDDC, suivant la méthode décrite par Danielsson *et al.* (1982).

Les isotopes du plomb ont été déterminés simultanément par ICP-MS quadrupôle THERMO ELEMENTAL X-series, suivant la méthode du *standard bracketting* décrite par Gallon *et al.* (2006), d'après Jarvis *et al.*, (1996).

La qualité des mesures est assurée par l'utilisation systématique de longue date matériaux de référence à concentration certifiée, la participation sur une base régulière à des exercices internationaux d'intercomparaison (IAEA, QUASIMEME) et depuis peu par la mise sous accréditation COFRAC du laboratoire.

3.1.2 - Approche utilisée : la signature isotopique

Le plomb naturel est constitué de quatre isotopes stables quantifiables. Les isotopes de masses atomiques 206, 207 et 208 sont radiogéniques et proviennent de la désintégration radioactive des isotopes ²³⁸U, ²³⁵U et ²³²Th respectivement, alors que l'isotope de masse atomique 204 est dit « non radiogénique » et censé être présent depuis la constitution du système solaire. Les abondances des isotopes 204, 206, 207 et 208 sont variables en fonction de l'âge du minerai, mais en moyenne elles sont respectivement de 1,5 ; 22,6 ; 23,6 et 52,3 %. Au cours des processus industriels de préparation des matériaux en plomb, il n'y a pas de fractionnement des isotopes et la composition isotopique reste identique à celle du minerai originel. Des matériaux d'origines différentes peuvent présenter des « signatures isotopiques » différentes, c'est-à-dire des ratios différents entre les isotopes stables.

Bien que chaque source de plomb ait sa composition isotopique spécifique, il est important de savoir que les réservoirs géochimiques distincts communiquent entre eux et que par conséquent la composition isotopique finale résulte du mélange des différentes sources (Komárek *et al.*, 2008). Les sources de plomb les plus importantes pour l'environnement sont,

l'essence plombée, la combustion de charbon, la métallurgie et l'incinération des déchets. Komárek *et al.* (2008) ont répertorié les différentes signatures publiées dans la littérature, que l'on peut regrouper en 3 grands groupes (voir Tableau 3) : (1) un plomb naturel, caractéristique de la région étudiée. Il est issu du lessivage des sols, des extractions minières, (2) un plomb issu des carburants automobiles, qui a maintenant presque disparu des aérosols urbains depuis le bannissement des essences plombées. Veron *et al.* (2000) ont produit une étude détaillée de la composition isotopique des carburants en Europe de l'Ouest et plus particulièrement autour de la Méditerranée. (3) un plomb « industriel », constitué de divers mélanges émis dans l'atmosphère ou directement dans les eaux. Il s'agit d'une signature qui caractérise encore actuellement les aérosols des pays industrialisés.

	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	références
Sédiment naturel	0,481	1,20	18,70	Ferrand <i>et al.</i> , 1999
Carburant	0,458	1,10-1,11	16,83	Monna <i>et al.</i> , 1997
Industrie	0,474	1,155	18,03	Monna <i>et al.</i> , 1997

Tableau 3 – Quelques valeurs de rapports isotopiques du plomb dans différentes matrices

La projection d'un rapport isotopique en fonction d'un autre donne la « signature isotopique » d'un échantillon (voir par exemple Gallon *et al.*, 2006 ; Couture *et al.*, 2010) et la position d'un échantillon dans un set de données sur ce graphique indique *a priori* la part respective de chaque source bien individualisée dans un échantillon qui généralement est constitué d'un mélange. Généralement, on utilise les projections $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Toutefois, presque toutes les sources de plomb terrestres sont alignées dans ce diagramme, ce qui fait que l'on est incapable de distinguer plus de 2 sources environnementales (Ellam, 2010). Une solution est d'utiliser d'autres rapports mettant en jeu le plomb 204, mais cet élément beaucoup moins abondant est beaucoup plus difficile à mesurer avec précision par des techniques classiques (ICP-MS quadrupole) que les autres isotopes et il s'ensuit une perte de qualité des résultats.

Dans la présente étude, nous avons privilégié une autre approche : la projection d'un rapport isotopique en fonction de $1/[\text{Pb}]$. Dans un mélange binaire d'une source anthropique A de rapport isotopique R_A avec une source naturelle N de rapport isotopique R_N , un rapport isotopique R d'un échantillon peut s'écrire :

$$R = \frac{\text{Pb}_A}{\text{Pb}} R_A + \frac{\text{Pb}_N}{\text{Pb}} R_N$$

ce qui peut aussi s'écrire sous la forme :

$$R = R_A - \frac{1}{\text{Pb}} \times \left[\text{Pb}_N \times (R_A - R_N) \right]$$

Une série d'échantillons d'une même entité géographique peut être représentée par cette droite $R = f(1/[\text{Pb}])$ qui a pour ordonnée à l'origine R_A , c'est-à-dire le rapport isotopique

de la source contaminante. Cette technique qui a aussi ses limites a été appliquée souvent de manière convaincante (Ferrand *et al.*, 1999 ; Alleman *et al.*, 2000 ; Cloquet *et al.*, 2006).

3.2 - Résultats et discussion

3.2.1 - Evolution historique des teneurs en plomb

Les moules dans le réseau RNO/ ROCCH

De nombreux mollusques, en particulier les bivalves, ont la propriété de concentrer dans leurs tissus les contaminants qui les environnent, et ceci de manière proportionnelle. Cette propriété est utilisée depuis longtemps et dans de nombreux pays dans les programmes de surveillance appelés « mussel-watch ». En France, dès la fin des années 70, l'IFREMER s'est vu confier par le ministère en charge de l'environnement la mise en œuvre du RNO, Réseau National d'Observation, supplanté depuis quelques années par le Réseau d'Observation de la Contamination Chimique (ROCCH, ex-RNO), qui évalue sur une base régulière la contamination du littoral Français (<http://www.ifremer.fr/envlit/>), grâce à des mesures dans la chair des mollusques inféodés à chaque région. Le plomb fait partie des contaminants suivis sur une charge échelle, ainsi nous pouvons suivre l'évolution de ses teneurs en de nombreux points du littoral depuis 30 ans.

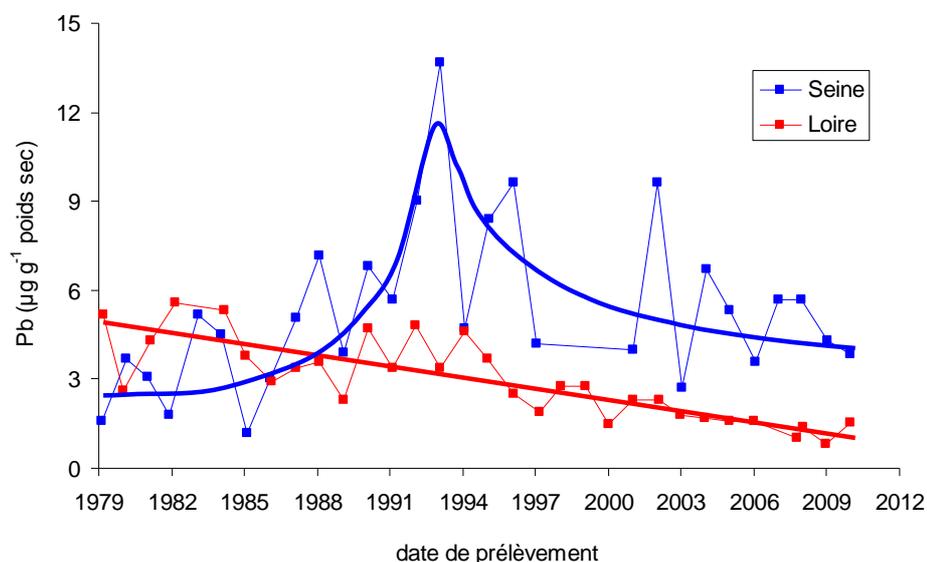


Figure 3 – Distribution comparée du plomb dans les moules des estuaires de la Loire et de la Seine. Données du ROCCH.

Quand nous comparons l'évolution historique du plomb dans l'estuaire de la Seine à celle enregistrée dans l'estuaire de la Loire, région côtière Française connue pour avoir été le siège d'une importante contamination par le plomb jusqu'au début des années 90 (Boutier *et al.*, 1993), nous observons des tendances très contrastées (Figure 3). Dans l'estuaire de la Loire, la contamination des moules par le plomb ne cesse de baisser depuis l'arrêt des rejets de l'usine de plomb tétra-éthyle située dans la région de Paimbœuf. A l'inverse, le profil du plomb dans les moules de la Seine montre une augmentation depuis le début du suivi et

jusqu'au milieu des années 90, période à partir de laquelle les concentrations commencent à diminuer. Toutefois, comme nous l'avons vu plus haut, les données les plus récentes produites par le ROCCH indiquent encore des niveaux très élevés comparés à ceux atteints dans l'estuaire de la Loire 20 ans après l'arrêt des rejets dans l'estuaire (Figure 2).

Les sédiments dans la carotte RHAPSODIS

Au cours de la campagne de carottages de 2008 organisée dans le cadre du projet RHAPSODIS (Boust *et al.*, 2009) dans le bassin des Docks (Figure 1), 9 carottes d'une longueur d'environ 5m ont été prélevées en deux sites voisins, dont plusieurs dévolues à l'étude de la reconstitution historique des apports en métaux. Une première étude des caractéristiques du remplissage du bassin des Docks a alors été conduite et rapportée dès 2009 (Boust *et al.*, 2009 ; Vrel *et al.*, 2009). Ces carottes ont pu être datées assez précisément, grâce en particulier au pic de ^{137}Cs lié aux retombées de l'accident de Tchernobyl (1986) parfaitement enregistré à une profondeur de 1,6 m. Toutefois le pic de ^{137}Cs dû aux retombées des essais atmosphériques d'armes nucléaires de 1963 n'a pas été atteint. Pour ce qui concerne la composition de ces carottes, les caractéristiques granulométriques et les concentrations en éléments majeurs révèlent une remarquable homogénéité du matériel de remplissage sur une profondeur atteignant 4,85 m. Les concentrations en contaminants métalliques sont très fortes en profondeur et décroissent vers la surface (tendance déjà mise en évidence sur des carottes prélevées à l'amont de Poses). La contribution des rejets de phosphogypses est forte pour certains éléments, les teneurs maximales étant atteintes vers 3,5 m (Boust *et al.*, 2009).

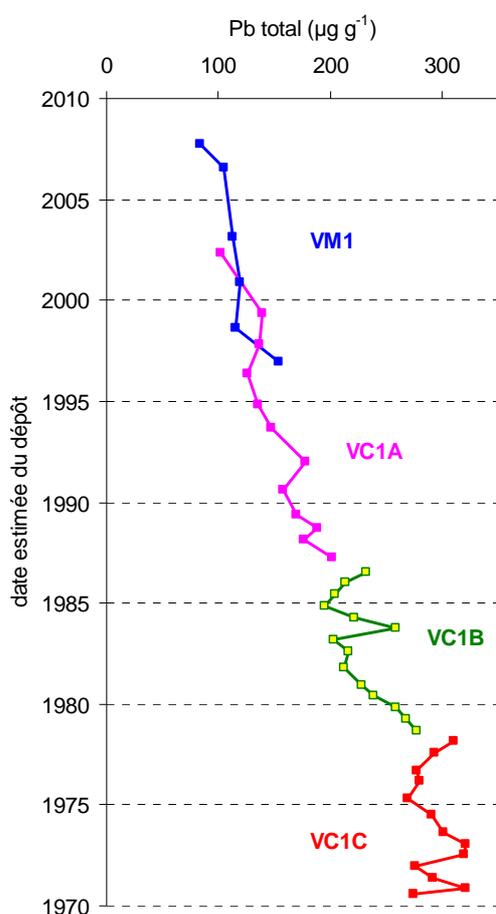


Figure 4 – Distribution verticale du plomb total dans les carottes 2VM1 et 2VC1 de l'expérience RHAPSODIS.

44 échantillons extraits des carottes 2VM1 (vase molle prélevée au carottier Amaury) et 2 VC1 (vase consolidée prélevée au carottier à percussion) prélevées entre le 7 et le 9 avril 2008 dans la darse du bassin des docks à Rouen (Figure 1) par les équipes de RHAPSODIS et lyophilisés ont été envoyés à IFREMER pour la présente étude. Les analyses du plomb total et des isotopes du plomb ont été effectuées en juin 2009. Pour notre étude, au lieu d'exprimer nos données en fonction de la profondeur du prélèvement, nous préférons utiliser directement les dates de dépôt estimées par l'équipe de RHAPSODIS.

Le profil de plomb total (Figure 4) montre d'abord une gamme de concentrations très élevées (80 à 320 $\mu\text{g g}^{-1}$) comparée à celle de la croûte terrestre qui est de l'ordre de 16 $\mu\text{g g}^{-1}$, et les niveaux mesurés encore actuellement, de l'ordre de 80 à 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ font partie des plus élevés enregistrés en France en milieu côtier. Sur ce profil, nous pouvons observer une diminution historique des teneurs depuis le début des années 70 où elles dépassaient les 300 $\mu\text{g g}^{-1}$ jusqu'à très récemment (la date de dépôt des niveaux supérieurs de la carotte de vase molle VM1 est estimée à 2008). Ces valeurs sont remarquablement semblables aux concentrations mesurées dans les matières en suspension à Poses dans le cadre du suivi des apports effectué par le service de navigation de la Seine et rapportées dans le fascicule Seine-Aval N°8 (Chiffolleau *et al.*, 2001b), suggérant par là-même que l'apport en plomb de l'estuaire aval de la Seine provient majoritairement de l'amont de cet estuaire.

Bien évidemment, la diminution progressive des teneurs suggère que le fond géochimique naturel, c'est à dire la présence de sédiments non affectés par l'anthropisation, n'est pas du tout atteint, ce qui n'est pas une surprise au vu de la datation des horizons les plus profonds. En revanche, ce profil n'est pas du tout superposable à celui qui nous est procuré par le Réseau ROCCH décrit plus haut (Figure 3). On n'observe pas en effet d'augmentation des teneurs de 1980 à 1995 dans les sédiments enfouis à Rouen, contrairement à ce qui est enregistré en aval de l'estuaire. Ceci suggérerait donc une source de plomb en aval de Rouen. Nous y reviendrons plus loin.

3.2.2 – Evolution historique de la signature isotopique du plomb

Les 4 isotopes stables du plomb ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb ont été mesurés sur chaque échantillon considéré plus haut. Les rapports isotopiques ont été calculés. Toutefois, dans ce chapitre nous ne considérerons que le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Il s'agit du rapport décrit le plus fréquemment dans la littérature. En tout état de cause, les observations formulées grâce à l'étude de ce rapport seraient analogues si l'on considérait d'autres rapports isotopiques comme les rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ou $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$.

Evolution de la signature des moules

L'évolution historique du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans les moules prélevées au cap de la Hève (Figure 5), sur la rive droite du panache de la Seine, montre une allure inverse de l'évolution du plomb total observée plus haut (Figure 3). Elle est en effet caractérisée par une diminution du rapport entre le début et le milieu du suivi, ce qui est cohérent avec le fait que plus il y a de plomb dans les moules, plus la part anthropique augmente et donc plus le rapport isotopique tend vers une valeur faible (voir Tableau3). A l'inverse, à partir de la fin des années 90, la figure s'inverse et le rapport isotopique tend à nouveau vers des valeurs plus « naturelles ».

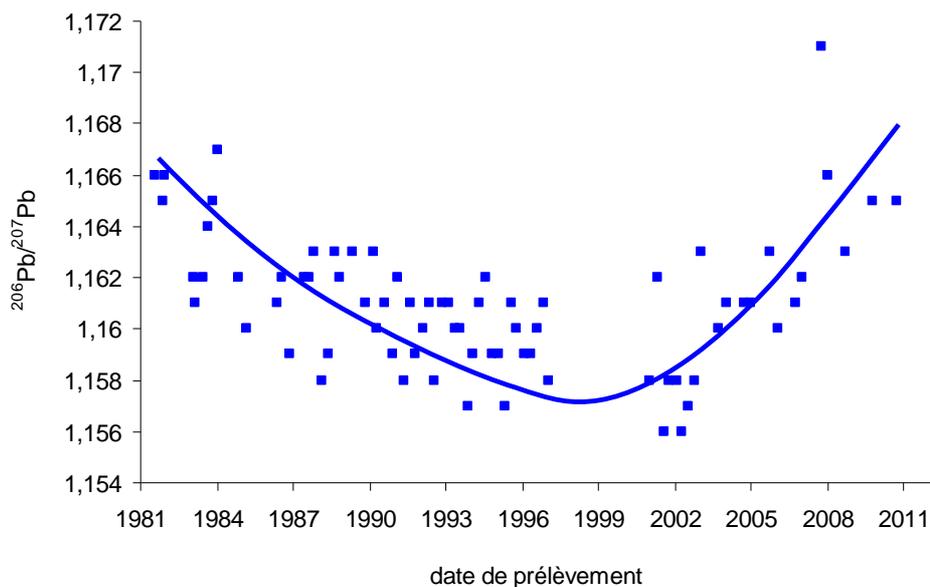


Figure 5 - Evolution du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans les moules prélevées au cap de la Hève (estuaire de la Seine)

Nous pouvons alors essayer d'évaluer la signature de la source contaminante en utilisant la projection du rapport isotopique en fonction de $1/\text{Pb}$ décrite plus haut. Le rapport isotopique R d'un mélange à 2 sources peut en effet s'exprimer en fonction du rapport isotopique de chaque source R_A et R_B , de la teneur en plomb Pb du mélange et de la teneur en plomb naturel de la région Pb_N , suivant la formule :

$$R = R_A - \frac{1}{\text{Pb}} \times \left[\text{Pb}_N \times (R_A - R_N) \right]$$

Dans une série de données régionales où la teneur en plomb des échantillons varie, on peut à l'aide de cette formule identifier les extrêmes d'un mélange à 2 sources en extrapolant la droite représentant l'équation précédente, où quand Pb tend vers l'infini (ou $1/\text{Pb}$ tend vers 0), $\lim R = R_A$, c'est à dire que l'on a un échantillon théorique totalement anthropique et où à l'inverse quand Pb tend vers Pb_N , $\lim R = R_N$, c'est-à-dire que l'on a affaire à un échantillon théorique totalement naturel.

Cette méthode a été appliquée à la série d'échantillons de moules du ROCCH prélevées au Cap de la Hève (Figure 6). Toutefois, nous avons affaire ici à des échantillons dont les teneurs en plomb varient relativement peu, de même que leurs rapports isotopiques de plomb. Nous savons en effet que les teneurs en plomb des moules prélevées dans des régions « pristines » sont parfois inférieures à $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ en poids sec, ce qui donne une valeur de $1/\text{Pb}$ supérieure à 10. En revanche, la gamme des teneurs est assez large pour que l'on se permette d'extrapoler les droites de régression à l'ordonnée à l'origine qui correspond à une teneur en plomb infinie.

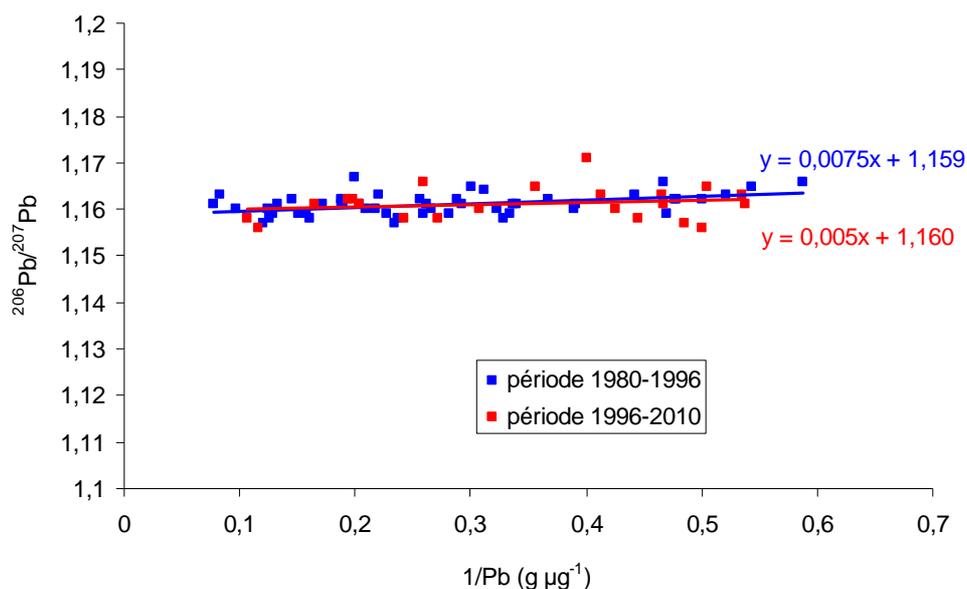


Figure 6 - Projection du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en fonction de l'inverse de leur teneur en plomb dans les moules prélevées au cap de la Hève (estuaire de la Seine)

Dans ce schéma, nous observons que les 2 séries de données qui correspondent à la période d'augmentation du plomb dans les moules (1980-1996) et à la période de diminution (1996-2010) que nous avons observées plus haut se superposent. Quand nous prenons d'autres couples isotopiques ($^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ou $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), le schéma est du même type, ce qui suggère un mélange entre du plomb naturel et une source additionnelle unique, de signature :

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,160$ $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 0,475$ $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,13$

Ces valeurs sont du même ordre que celles attribuées par Monna *et al.* (1997) à la source que nous avons appelée plus haut « plomb industriel » (Tableau 3). Toutefois, comme le suggèrent plusieurs auteurs, autant le plomb des additifs des carburants a une signature originale et unique, autant le plomb dit « industriel » peut provenir de plusieurs sources industrielles et urbaines.

Evolution de la signature des sédiments

L'examen du profil de la signature isotopique du plomb dans la carotte de RHAPSODIS (Figure 7) n'offre pas l'allure monotone des concentrations en plomb total observée sur la figure 4. Nous observons en effet une relative constance du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1970 et 1975, suivi d'une décroissance jusqu'à la fin des années 1980 pour enfin ré-augmenter jusqu'à l'époque actuelle.

Ce profil suggère plusieurs commentaires. Tout d'abord, pendant la période allant de 1970 à 1975, nous sommes en présence d'un stock très riche en plomb, mais de signature élevée ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de l'ordre de 1,17), assez éloignée de la signature « industrielle » observée

dans les moules de l'estuaire. Ensuite, de 1975 à la fin des années 80, cette signature décroît quand les teneurs en plomb diminuent. Nous sommes clairement en présence de 2 sources anthropiques qui se succèdent, la première très riche en plomb peu radiogénique laissant la place à une deuxième moins riche en plomb, mais plus radiogénique. Enfin, à partir de cette période et jusqu'à nos jours, nous observons enfin un schéma classique caractérisé des teneurs en plomb de plus en plus faible et une signature qui tend vers un plomb de plus en plus naturel. Ce dernier profil est caractéristique d'une source qui se tarit.

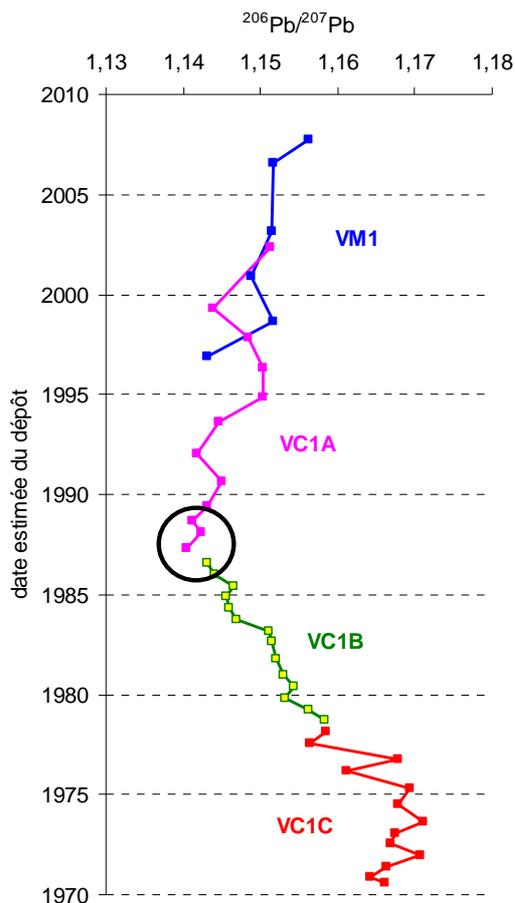


Figure 7 – Distribution verticale du rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans les carottes 2VM1 et 2VC1 de l'expérience RHAPSODIS.

Reprenons différemment l'évolution de ce rapport isotopique : sur la figure 8, nous avons projeté comme dans le paragraphe précédent le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en fonction de l'inverse des teneurs en plomb. Ce type de projection met parfaitement en évidence les observations formulées plus haut. L'évolution de la signature isotopique du plomb est caractérisée par d'abord une stabilité des valeurs du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ autour 1,17 (cercle rouge de la Figure 6) à la période qui correspond au dépôt des particules de la tranche de carotte VC1C, c'est-à-dire entre 1970 et 1975. Cette observation est à rapprocher du travail de Boust *et al.* (2009) qui à partir de mesures de l'uranium et ses descendants ont mis en évidence la forte présence de phosphogypse dans la tranche C (ici la tranche VC1C) des carottes. Or c'est vers cette époque (1974) que les rejets directs de phosphogypse dans la Seine en aval de Rouen ont été supplantés par des rejets beaucoup plus aval, dans la baie de Seine (Dillies, 2010). Il serait donc séduisant de désigner le phosphogypse comme responsable principal de cette contamination en plomb au fond de la carotte.

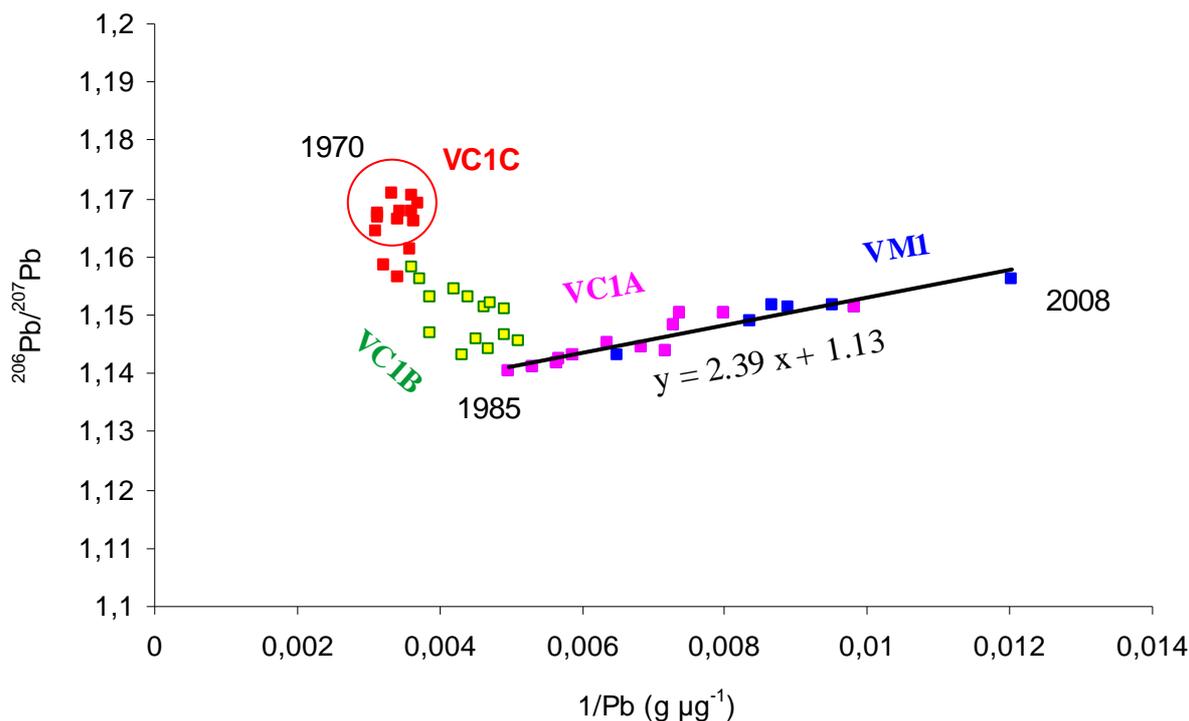


Figure 8 – Evolution du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans la carotte de RHAPSODIS en fonction de l'inverse des teneurs en plomb

Les analyses du phosphogypse rejeté dans l'estuaire dans les années 80 (commission Baie de Seine, 1990) effectuées à l'époque indiquent des concentrations en plomb inférieures à $1 \mu\text{g g}^{-1}$, c'est-à-dire beaucoup plus faibles que les $300 \mu\text{g g}^{-1}$ enregistrés ici. Toutefois, on sait que d'une part la composition en métaux est très différente suivant la taille des particules composant le phosphogypse (Arocena *et al.*, 1995), les particules fines pouvant atteindre plusieurs dizaines de $\mu\text{g g}^{-1}$ de plomb, et que d'autre part les particules fines ont alimenté en majorité la darse des docks. L'hypothèse d'un apport massif de particules fines de phosphogypses à la darse serait alors en accord avec l'étude de Dillies (2010) qui propose la même hypothèse en utilisant le cadmium. Par contre, cela supposerait une concentration en plomb dans ces fines du même ordre que la concentration des particules provenant de l'amont. Des mesures complémentaires (teneur en plomb des fines de phosphogypse à cette époque, composition isotopique du plomb de ces fines) confirmeraient ou non ces hypothèses. La connaissance de ces 2 paramètres permettrait d'évaluer précisément la part de phosphogypses dans ces horizons et par là même un taux de sédimentation beaucoup plus important durant une courte période.

Plus récemment, on observe une rupture dans l'évolution de la signature isotopique du plomb (Figure 8), le profil superficiel composé des tronçons VC1A et VM1 montrant l'allure classique du mélange binaire entre une source naturelle de plomb et une source unique de plomb anthropique. Cette distribution maintenant classique permet de caractériser la source contaminante comme nous l'avons effectué plus haut :

$$\begin{aligned} {}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb} &= 1,13 \\ {}^{206}\text{Pb}/{}^{208}\text{Pb} &= 0,469 \\ {}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} &= 17,66 \end{aligned}$$

Nous pouvons donc formuler l'hypothèse d'un apport continu de plomb ayant la signature ci-dessus, c'est-à-dire assez atypique par rapport aux signatures « industrielles » procurées dans la littérature. Toutefois, Veron *et al.* (1999) et Cloquet *et al.* (2006) rapportent des rapports isotopiques ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ de respectivement 1,133 et 1,129 dans le Nord-Pas de Calais, à proximité d'une importante fonderie de plomb.

Enfin, durant la période de dépôt correspondant au tronçon VC1B, le profil transitoire correspond au mélange entre les phosphogypses très concentrés en 1975 et la source industrielle proposée plus haut.

3.2.3 – La situation actuelle dans l'estuaire de la Seine

Après avoir décrit l'historique des apports en plomb à la région rouennaise, donc à la partie aval de l'estuaire, nous avons étudié la distribution actuelle des teneurs en plomb et de leur signature isotopique. Pour ce faire, nous avons effectué un suivi mensuel à Poses durant l'année 2009 afin d'identifier la variabilité des apports, une visite des affluents de l'estuaire en 2 périodes et effectué un transect amont – aval (de Poses à la mer) pendant ces 2 mêmes périodes. Chaque prélèvement a débouché sur une mesure du plomb total et de sa signature isotopique sur la phase dissoute et la phase particulaire.

Apports à Poses

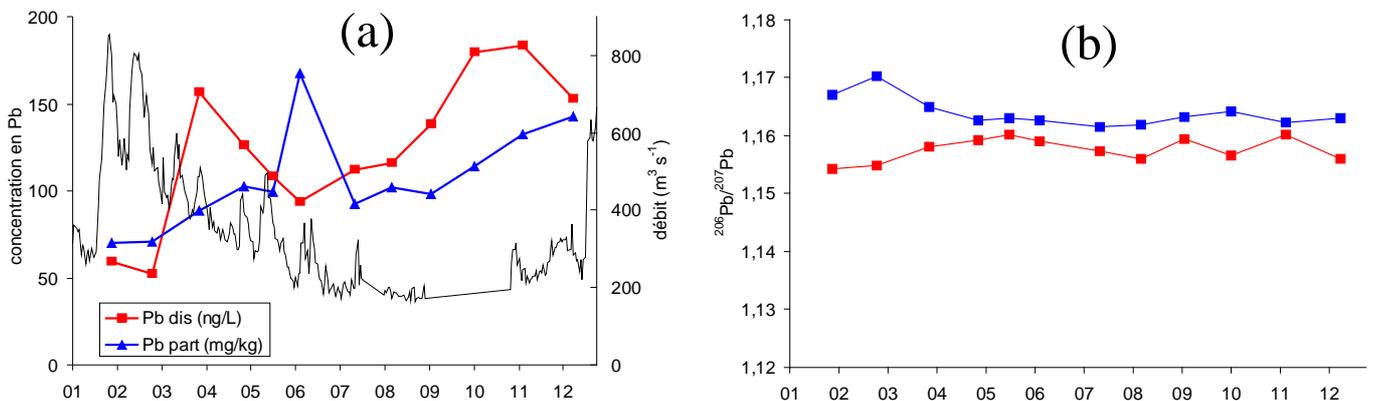


Figure 9 – Evolution des concentrations en plomb dissous et particulaire (a) et du rapport isotopique ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ (b) à Poses durant l'année 2009.

Dans le but d'évaluer la variabilité saisonnière de la signature isotopique à l'amont de l'estuaire, un suivi mensuel des concentrations en plomb dissous ou associé aux matières en suspension (MES) a été effectué à Poses durant toute l'année 2009. Cette année hydrologique (Figure 9a) était caractérisée par une crue moyenne en début d'année, les débits décroissant très progressivement jusqu'à l'été pour ne remonter qu'en toute fin d'année. Comme cela avait déjà été montré par le passé, les concentrations en plomb (qui ont largement diminué

dans les 20 dernières années) suivent une relation globalement inverse au débit (Cossa *et al.*, 1994).

Les rapports des isotopes stables du plomb ont été mesurés dans ces 2 matrices. Prenons pour exemple le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Figure 9b). D'une part leur valeur est relativement basse par rapport aux valeurs naturelles, ce qui confirme que les apports à l'estuaire sont constitués pour une part très importante de plomb anthropique, d'autre part leur variabilité saisonnière est faible.

Nous pouvons observer que le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ est systématiquement plus élevé pour les MES que pour la colonne d'eau, c'est-à-dire plus proche des valeurs naturelles, ce qui s'explique par le fait que les MES sont composées pour une partie non négligeable de plomb naturel alors que la phase dissoute est enrichie presque exclusivement en plomb anthropique. Encore une fois, la projection de ce rapport isotopique en fonction de $1/\text{Pb}$ nous suggère un mélange à 2 sources (Figure 10). Toutefois, les termes de ce mélange ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,157$ pour la source anthropique) ne correspondent pas à ce qui s'est déposé dans les 25 dernières années dans la darse des docks, alors que cette signature isotopique est comparable à celle qui est observée en aval dans les moules de l'estuaire.

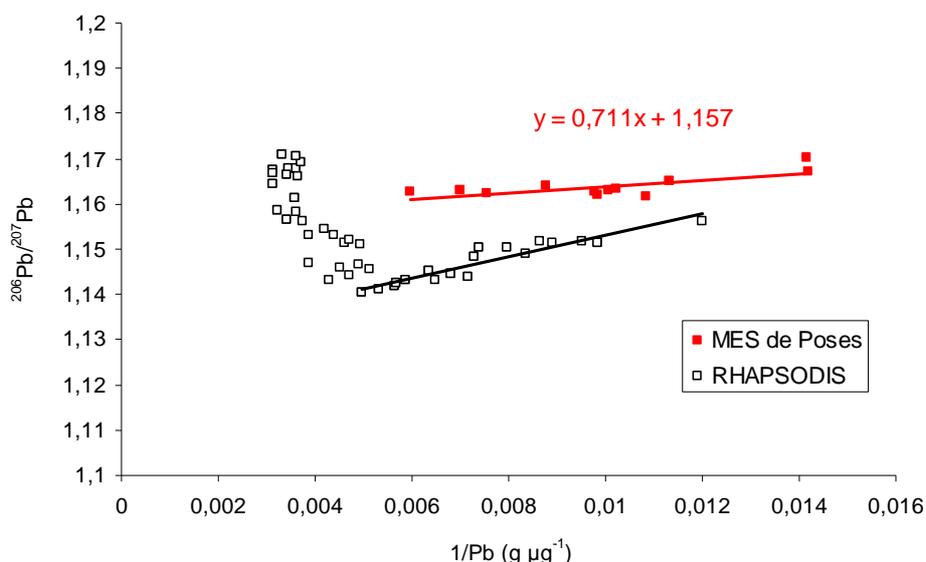


Figure 10 – Evolution du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans les MES de Poses (en rouge) en fonction de l'inverse des teneurs en plomb ; comparaison avec les sédiments de la carotte de RHAPSODIS

Distribution dans l'estuaire

La colonne d'eau estuarienne a été échantillonnée lors de 2 campagnes PEBEO-1 et PEBEO-2 en mars et septembre 2009 respectivement. Les principaux affluents (Andelle, Eure, Austreberthe, Robec, Cailly, Ste Gertrude, Commerce, Risle, Rançon) ont été visités en mars, mais seules la rivière du commerce et l'Eure ont été re-visitées en septembre. Les mesures ont porté comme pour Poses sur la phase dissoute et les matières en suspension (Figure 11). La distribution du plomb dissous montre l'allure classiquement décrite d'adsorption progressive en eau douce puis pseudo-conservativité dans la zone de l'estuaire

salé (Chiffoleau *et al.*, 1994). Elle est toutefois caractérisée par une élévation très importante des teneurs entre Poses et Rouen, accompagnée d'une élévation parallèle des teneurs dans les MES, tendance elle-aussi observée dans les études précédentes (Chiffoleau *et al.*, 1994). Dans les tributaires, nous observons des concentrations plus faibles que dans la Seine sauf dans la rivière du commerce et surtout dans l'Eure où les concentrations en phase dissoute sont de 5 à 10 fois et dans les MES 4 à 5 fois supérieures à celles mesurées à Poses.

La mesure des signatures isotopiques (voir par exemple le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ sur la Figure 11) montre comme à Poses d'abord une supériorité des rapports particuliers sur les rapports dissous, ainsi qu'une évolution des valeurs inverse avec celle du plomb, indiquant par la-même de façon fort logique une présence anthropique à l'amont et plus naturelle en aval. Nous remarquerons toutefois que la signature du plomb provenant de l'Eure se démarque spectaculairement du reste de la série, aussi bien pour la phase dissoute que pour les MES. Ceci indique sans conteste un apport en plomb à l'estuaire très différent et identifiable du plomb provenant par l'amont, et trace l'influence de cet apport dans la Seine, puisque la signature des échantillons de Seine prélevés au plus près de cet affluent (vers Elbeuf) se différencie elle-aussi très nettement de celles des régions plus éloignées et notamment de l'amont. En revanche, les apports de la rivière du commerce, eux-aussi identifiables par leur signature en septembre 2009, sont trop peu importants pour influencer sur la signature de la colonne d'eau estuarienne.

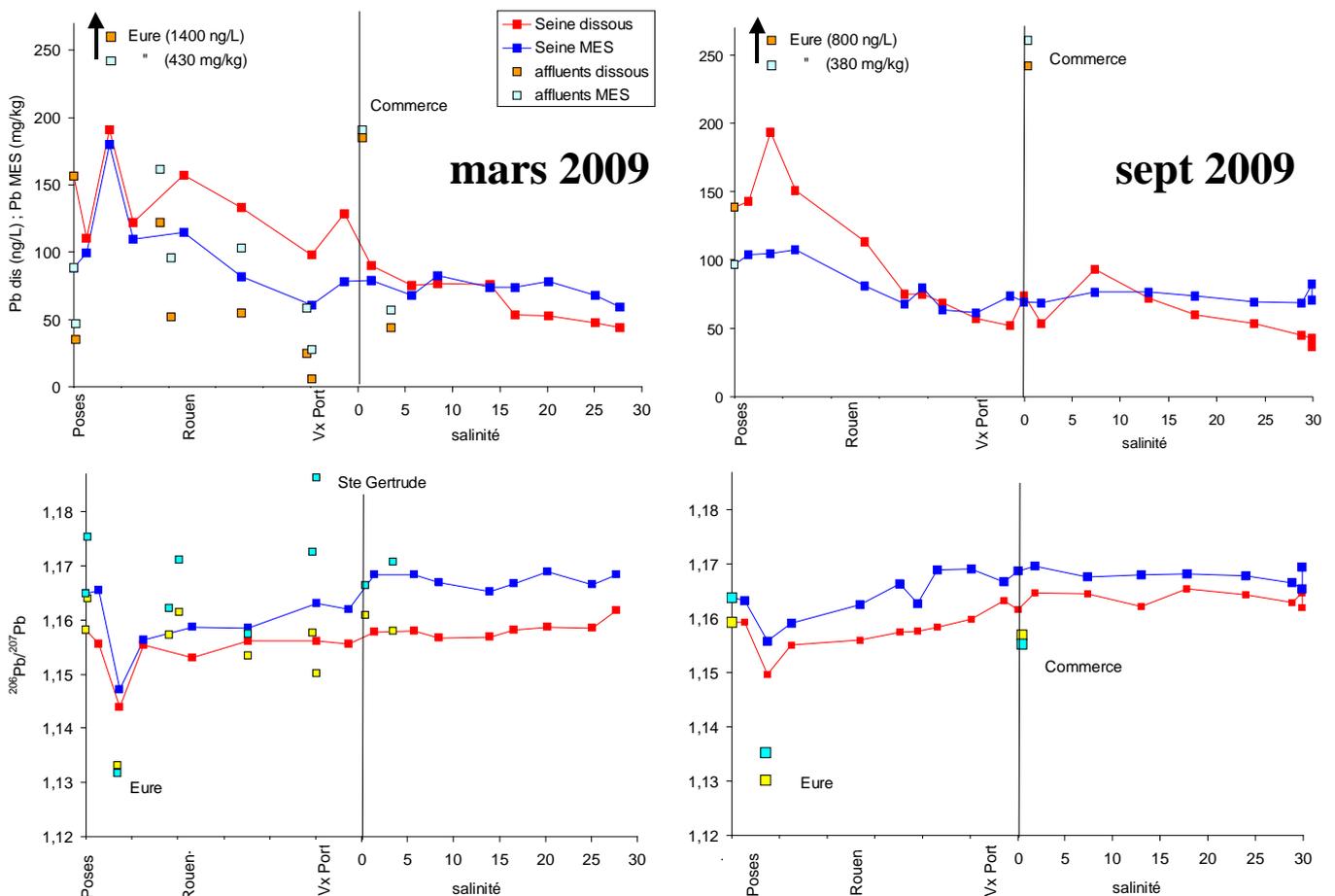


Figure 11 – Evolution des concentrations en plomb dissous et particulaire et du rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans l'estuaire de la Seine en 2 périodes de l'année 2009.

3.2.4 – Recherche des sources de plomb actuelles dans l'estuaire de la Seine

Ces 2 campagnes dans l'estuaire de la Seine sont fort instructives. La mesure de la signature isotopique du plomb de tous les échantillons met en effet en évidence aussi bien en phase dissoute qu'en phase particulaire la présence d'un mélange à 2 sources dans la très grande partie de l'estuaire (Figure 12) dont les termes sont comparables aux apports de l'amont ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,156$ pour la source anthropique).

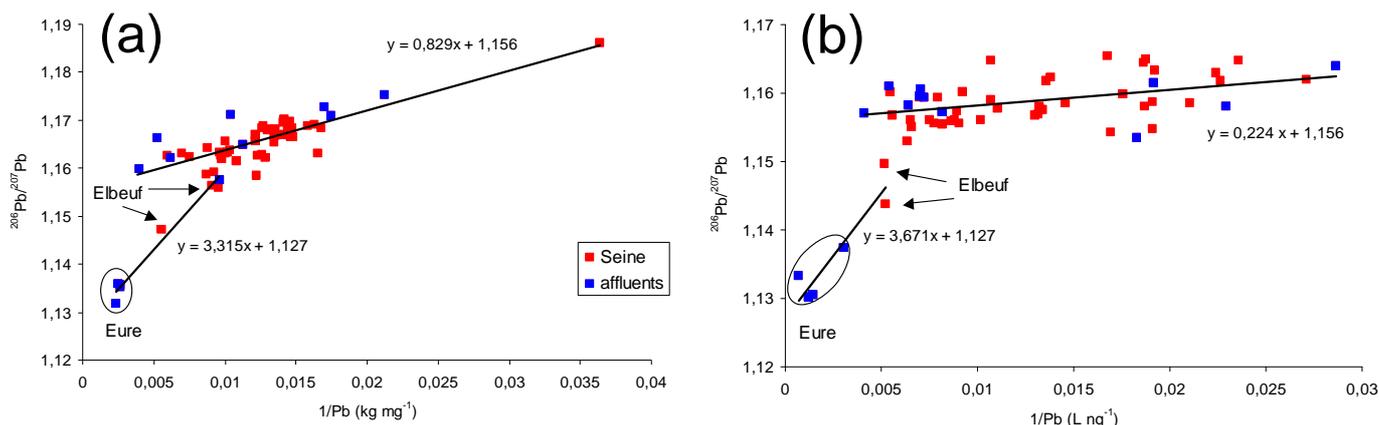


Figure 12 – Evaluation de la signature isotopique des sources potentielles de plomb dans l'estuaire de la Seine en 2009. (a) données de plomb particulaire ; (b) données de plomb dissous.

Toutefois, une région échappe à cette caractérisation : la région du confluent de l'Eure avec la Seine et l'aval de cette confluence vers Elbeuf et Oissel (Figure 12). Dans cette région très enrichie en plomb comme nous l'avons vu plus haut, la signature isotopique du plomb se distingue très nettement des autres régions de l'estuaire (par exemple $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,127$). Cette observation mise en parallèle avec les recensements des apports en plomb en France (Tableaux 1 et 2) suggère une source très importante en amont.

Zoom sur les apports de l'Eure et conséquences sur la colonne d'eau de la Seine

Du fait de l'originalité des rapports isotopiques du plomb au confluent de l'Eure, une campagne de terrain a été conduite du 24 au 26 septembre 2011 sur le bassin de l'Eure afin de se rapprocher au maximum de la source potentielle et d'en identifier avec plus de précision la signature. Durant cette campagne, des prélèvements d'eau ont été effectués tous les 10 km environ depuis la source jusqu'à son confluent avec la Seine (Figure 13), et filtrés immédiatement.

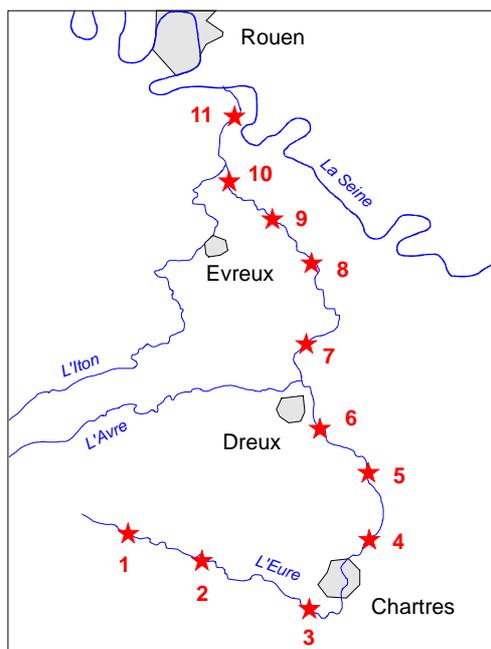


Figure 13 – Plan d'échantillonnage sur le cours de l'Eure

Les concentrations en phase dissoute confirment effectivement un apport conséquent en aval de Dreux (Figure 14). L'usine LG Philips Displays, répertoriée par l'EPER (Tableau 1) fabriquait des tubes cathodiques. Dans ceux-ci, le plomb mêlé au verre permet aux électrons de ne pas s'échapper. Il représente environ 40% du poids total du tube, c'est-à-dire jusqu'à deux kilos par téléviseur. La fabrication dans cette usine qui rejetait jusqu'en 2004 du plomb dans la rivière est maintenant arrêtée, notamment du fait du transfert de la demande vers les écrans plats. Toutefois il subsiste encore une source très importante dans la région, que l'on pourrait attribuer à un relargage continu de plomb issu de cette usine, et immobilisé depuis des années dans les sédiments fluviaux. Les concentrations dans la partie aval de l'Eure (entre Evreux et Val de Reuil) sont du même ordre que celles qui avaient été mesurées en septembre 2009 dans la même région (Figure 11).

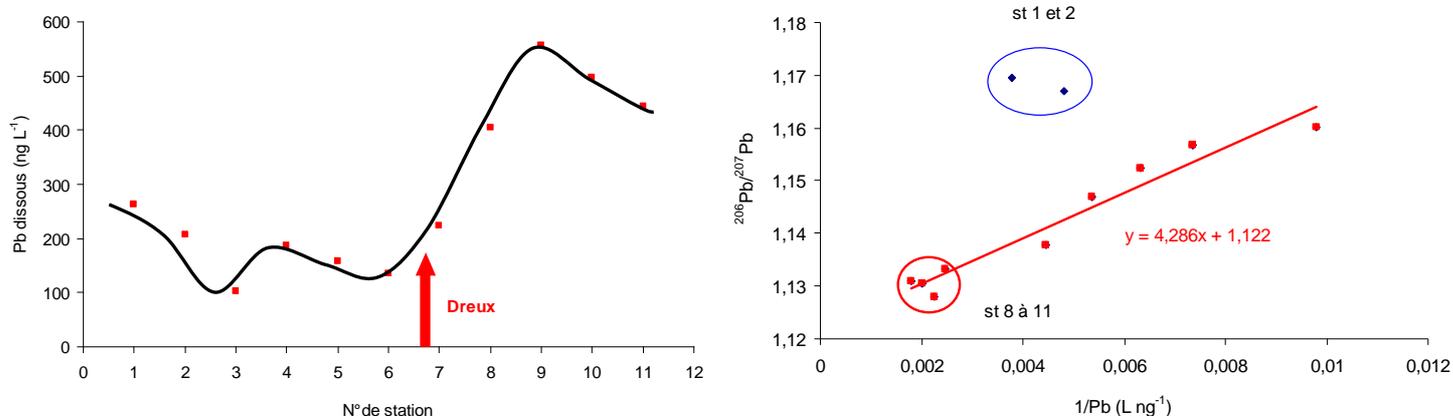


Figure 14 – Concentration en plomb dissous dans l'Eure (figure de gauche) et signature isotopique du plomb sur les mêmes échantillons (figure de droite).

La signature isotopique du plomb dans ces échantillons en phase dissoute a été évaluée (Figure 14). L'étude met en évidence des rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ très bas (de l'ordre de 1,13), l'extrapolation du mélange à 2 sources donnant une valeur de signature isotopique de la source voisine de 1,12. Cette étude confirme donc bien l'origine du plomb identifié dans la région d'Elbeuf.

Que ce soit en mars ou en septembre 2009, les apports de l'Eure ont influencé largement la signature isotopique du plomb de la colonne d'eau (phase dissoute et MES) de la partie amont de l'estuaire de la Seine, c'est-à-dire en amont du bouchon vaseux (Figure 15). En effet, nous pouvons observer non seulement un pic très négatif au niveau de l'Eure, mais de plus les signatures de tous les échantillons se situent au-dessous de la droite de dilution théorique entre la signature de Poses et celle du bouchon vaseux. En particulier, nous pouvons observer que la darse des docks, située immédiatement en aval de Rouen, est largement sous influence de ces apports.

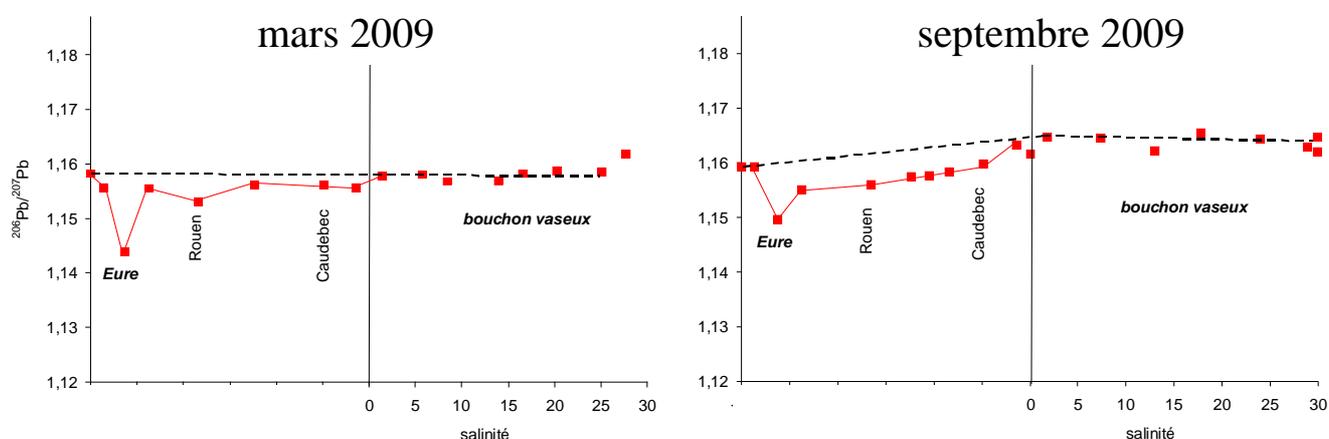


Figure 15 – Influence de l'Eure sur la signature isotopique du plomb dans les MES de l'estuaire de la Seine en 2009.

3.3 – Synthèse : la mesure des isotopes stables du plomb et son apport à la modélisation

Durant toute cette étude, nous avons donc mis en évidence 3 sources de plomb anthropique très distinctes, une première source de caractéristiques industrielles et provenant de l'amont de la Seine, une deuxième source industrielle de caractéristiques très différentes de la précédente, attribuable à l'industrie de fabrication des écrans cathodiques et provenant de l'Eure. Enfin une troisième source très importante pourrait trouver son origine dans les rejets de phosphogypses, sous-produits de l'industrie de l'acide phosphorique, dans la région rouennaise. Toutefois, la caractérisation de cette source pose un problème en terme de concentration en plomb total, très important par rapport à ce que l'on trouve dans la littérature et dans les analyses historiques en estuaire de Seine.

Un bilan des capacités pour modéliser le comportement du plomb avait été dressé à l'issue de la phase 3 du programme Seine-Aval (Thouvenin *et al.*, 2007). Dans cette synthèse, les auteurs considèrent que le plomb arrive dans l'estuaire sous forme dissoute et particulaire, et que la fraction particulaire n'est pas du tout mobilisable (il n'y pas d'échange de Pb entre les phases dissoutes et particulaires lors de son transit des eaux douces vers les eaux marines).

Avec cette hypothèse, le modèle reproduit les concentrations mesurées dans l'estuaire de façon satisfaisante (Figure 16). Les particules fortement contaminées arrivant à Poses et apportées par les rejets se mélangent avec les particules marines ; les concentrations dans les particules du bouchon vaseux sont en général plus faibles que les concentrations dans l'estuaire amont.

Les auteurs observent cependant des différences significatives entre mesures et modèle qu'ils expliquent en partie par la mauvaise évaluation des flux rejetés dans l'estuaire amont, ces apports industriels et urbains ayant une influence notable sur les concentrations en période d'étiage et en particulier sur la fraction dissoute. Enfin, les auteurs notent que les variations des concentrations en plomb particulaire qui sont observées dans l'estuaire peuvent aussi être imputées à l'affinité préférentielle du plomb pour une fraction particulaire donnée. Le modèle simule deux classes de particules différenciées par leur vitesse de chute. Si le plomb a une affinité différente pour l'une ou l'autre classe, sa concentration globale va varier en fonction des proportions de chacune, et celles-ci changent en fonction de la zone et de la saison.

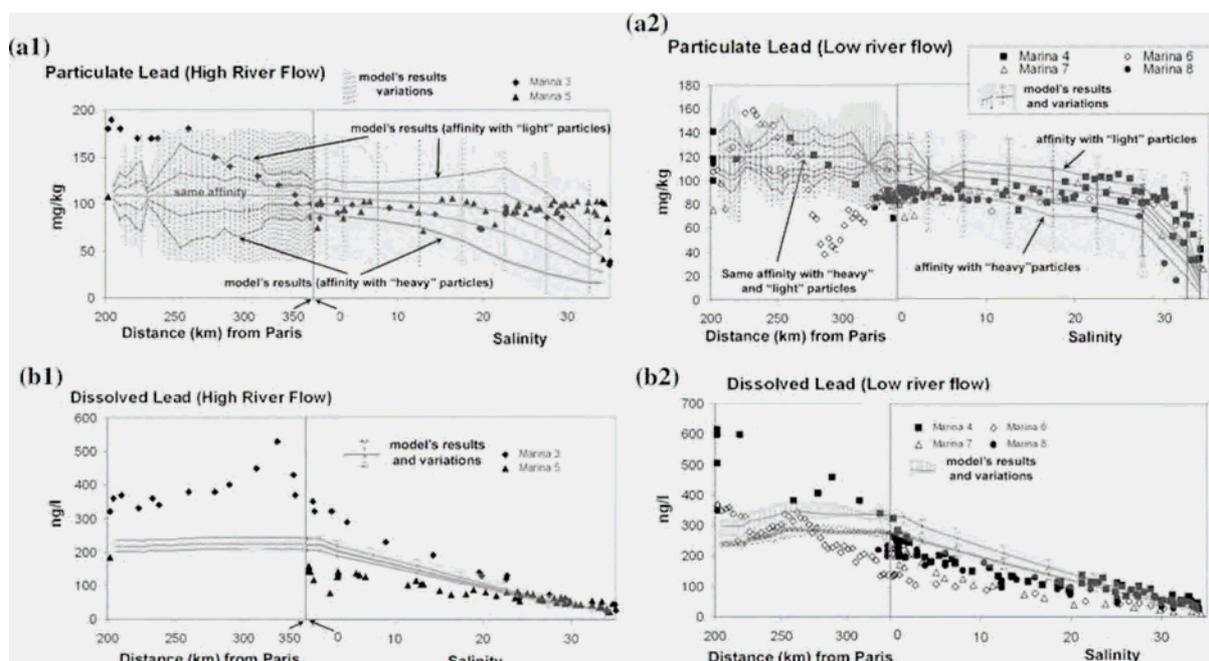


Figure 16 – Comparaison entre les résultats du modèle couplé SiAM-3D-MOCO appliqué au plomb et les résultats de campagnes anciennes dans l'estuaire de la Seine (d'après Thouvenin *et al.*, 2007).

Les observations du projet ISOMET proposent des réponses intéressantes aux questionnements ci-dessus et complètent de manière spectaculaire les hypothèses formulées par Thouvenin *et al.* (2007). Reprenons les conclusions de la présente étude : les chroniques historiques enregistrent d'une manière différente 3 sources de plomb suivant la position de l'observatoire dans l'estuaire. Ainsi, les moules prélevées en aval de l'estuaire ont enregistré dans leurs tissus au-cours du temps un plomb qui est le résultat d'un mélange de 2 sources, une source naturelle régionale et une source industrielle en provenance de l'amont de l'estuaire. La carotte RHAPSODIS dans le bassin des docks ne propose pas la même histoire, mais une alimentation beaucoup plus régionale, basée sur les rejets de phosphogypses jusqu'en 1975, complétée par des apports de l'Eure très riches en plomb et très radiogéniques.

Enfin, la colonne d'eau estuarienne est marquée très significativement dans sa partie eau douce par les apports contemporains de l'Eure.

Dans les années 90 (campagnes MARINA-3 en 1993 et MARINA-5 en 1995), la distribution du plomb dans l'estuaire montrait une augmentation des teneurs aussi bien en plomb dissous que dans les particules en amont de Rouen, distribution qui n'était pas reproduite par le modèle couplé SiaM-MOCO. Plus de quinze ans après ces campagnes ayant servi de support à la validation du modèle couplé, nous observons dans le cadre d'ISOMET des distributions en plomb de même type que celles issues de ces campagnes anciennes. A l'époque, vu que le modèle MOCO, qui calcule en chaque instant le partage d'un contaminant entre la phase dissoute et les MES, ne propose pas de phénomène de solubilisation du plomb particulaire, il avait été postulé l'existence d'un rejet important. ISOMET grâce à la signature isotopique valide les hypothèses précédentes, puisque d'une part il identifie l'origine des augmentations en plomb dans l'estuaire amont (apports de l'Eure), d'autre part il décrit l'extension de cette contamination dans la région (figure 15) et enfin l'influence renforcée de ces apports en période d'étiage (septembre 2009).

Dans le même ordre d'idée, les résultats obtenus sur la carotte RHAPSODIS mettent en évidence des concentrations très importantes de plomb à l'époque des rejets directs en phosphogypses dans la région rouennaise. Nous avons donc rapproché ces 2 observations et avons formulé l'hypothèse que majoritairement les particules fines de ces phosphogypses avaient sédimenté dans la darse des docks, ce qui ne constitue qu'une faible fraction des rejets, la majeure partie de ceux-ci étant très peu concentrés en plomb. Cette hypothèse rejoint une des hypothèses du modèle couplé, à savoir la nécessaire prise en compte de 2 types de particules différenciées par leur vitesse de chute (Thouvenin *et al.*, 2007), puisqu'il semblerait que RHAPSODIS ait enregistré ce phénomène. Il aurait été très intéressant de simuler ce rejet pour vérifier ces hypothèses ; toutefois cette simulation aurait nécessité de disposer d'échantillons de phosphogypses de l'époque pour (1) évaluer les parts respectives de ces potentielles fractions fines et grossières et (2) mesurer les concentrations en plomb dans ces fractions. Ces résultats de l'étude ISOMET sont complètement inattendus, et nous n'avons pas prévu de poursuivre par des mesures additionnelles sur d'éventuels échantillons de phosphogypses conservés quelque part. C'est le lot de la recherche et nous proposons d'inclure cette extension dans un prochain projet.

Les moules en aval de l'estuaire sont situées dans le réceptacle ultime des apports du bassin versant et de la Seine. Elles intègrent donc tous les rejets en amont de leur situation. L'évolution de leur signature isotopique signifie donc que les apports locaux (rejets directs de phosphogypses dans la Seine, apports de l'Eure), bien que très influents localement comme semble l'avoir enregistré la carotte RHAPSODIS, comptent très peu dans le bilan global des apports en plomb de la Seine. Pour ce qui concerne les apports de l'Eure, cette observation est cohérente du fait que le débit moyen de l'Eure est environ 20 fois plus faible que le débit de la Seine et donc si la proportion est maintenue pour la charge en MES, les MES de l'Eure, bien que 2 à 3 fois plus concentrées en plomb, participent peu au bilan des apports à l'échelle du bassin. Pour ce qui concerne les très importantes quantités de phosphogypses rejetées dans la Seine en aval de Rouen (sans doute du même ordre que les apports solides de l'amont), elles se sont produites avant le début du suivi de la contamination dans les moules. Ne restent donc que les rejets de phosphogypses en baie de Seine pour lesquels on peut formuler les mêmes hypothèses sur leur composition que pour les rejets de Rouen, à savoir une fraction grossière assez inerte et peu concentrée en plomb et une fraction fine très enrichie. Là encore, tester ces

hypothèses auraient nécessité d'étendre au préalable les investigations à d'éventuels échantillons de phosphogypses, ce qui n'a pas été prévu dans le projet ISOMET.

En conclusion, ces nouvelles données n'ont pas été à proprement parler intégrées dans les modèles, mais ont plutôt servi de validation aux hypothèses de ces modèles. Dans ce cas, elles ont apporté des informations essentielles à la compréhension de l'origine des apports en plomb et à leur dissémination dans l'estuaire, phénomènes qui avaient été prévues par les modèles mais n'avaient jamais pu être mis en évidence. Des données additionnelles auraient été nécessaires pour aller plus loin, mais les résultats du projet ISOMET concernant le plomb forment déjà un ensemble cohérent de données nouvelles ; l'approche ISOMET, constituée d'observations de terrain et d'hypothèses parfaitement en phase avec la modélisation, forme donc un outil qui pourrait être utilisé avantageusement par les gestionnaires de l'estuaire travaillant sur ce sujet.

4. Distribution du zinc et du mercure dans l'estuaire de la Seine

Au chapitre précédent, nous avons vu que les variations en isotopes radiogéniques du plomb informent sur les différentes sources de cet élément dans l'estuaire. Les variations en isotopes stables du mercure et du zinc peuvent informer sur les sources de ces éléments mais également sur les processus physicochimiques (adsorption, réduction, évaporation, etc.) qui lient les sources de mercure aux puits. Il est important de souligner que les processus derrière les variations isotopiques du plomb, à savoir la décroissance radioactive de l'U et du Th, sont différents de ceux de zinc et mercure, qui sont des processus physico-chimiques au sens large. Les variations isotopiques du plomb sur terre sont environ 100 fois plus importantes que celles de zinc et mercure. Les isotopes du plomb peuvent toutefois être également fractionnés par ces mêmes processus physico-chimiques, mais ce fractionnement supplémentaire n'est pas apparent, masqué par les variations radiogéniques. A l'inverse, pour le zinc et le mercure la signature isotopique d'une source donnée peut être modifiée durant le transit de Zn et Hg dans l'environnement par un processus physico-chimique tel que la réduction ou la volatilisation du mercure, ou par la précipitation du zinc. Un des objectifs de cette étude sera donc d'évaluer la part respective des sources et des processus dans ce que tracent exactement les signatures isotopiques de Zn et Hg dans l'estuaire de la Seine.

Les variations des rapports isotopiques de Hg et Zn sont exprimées relativement à des standards internationaux sur l'échelle 'delta' en ‰ : le NIST SRM (Cossa *et al.*, 2003) pour le mercure et le JMC-Lyon pour le zinc :

$$\delta^{202}\text{Hg} = \left(\frac{\left(\frac{^{202}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{202}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \right)_{\text{SRM 3133}}} - 1 \right) \times 1000 \text{‰}$$
$$\delta^{66}\text{Zn} = \left(\frac{\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{JMC-Lyon}}} - 1 \right) \times 1000 \text{‰}$$

Des valeurs positives en $\delta^{66}\text{Zn}$ et en $\delta^{202}\text{Hg}$ indiquent un enrichissement en isotopes lourds par rapport aux standards de référence. Inversement, des valeurs négatives en $\delta^{66}\text{Zn}$ et en $\delta^{202}\text{Hg}$ indiquent un enrichissement en isotopes légers.

4.1 - Matériel et méthodes

Les sites d'étude et la stratégie d'échantillonnage ont été décrits plus haut. Nous avons utilisé ici 12 échantillons de moules provenant du réseau ROCCH pour le site du Cap de la Hève (années 1992-1997 et 2001-2006), 45 couches de sédiment provenant de la carotte RHAPSODIS, et 20 échantillons de MES provenant de Poses ou prélevés dans le gradient de salinité de l'estuaire.

Les teneurs en zinc dans les moules, sédiments et MES ont été mesurées parallèlement avec le plomb par ICP-MS selon les méthodes décrites plus haut. Les teneurs en mercure dans les moules, sédiments et MES ont été mesurées au LMTG (Toulouse) par un analyseur de

combustion avec détection par absorption atomique (Milestone DMA-80). Des matériaux de références certifiées (CRM) ont assurés le contrôle de qualité d'analyses (Tableau 4).

CRM	MESS-3	NIST 2709	NIST 1944	NIST 2976
Type	Sédiment pristine	Sol contaminé	Sédiment contaminé	moule
[Hg] DMA-80	99 ± 8	1542 ± 192	3632 ± 336	69 ± 6
[Hg] certifié	92 ± 8	1400 ± 80	3400 ± 500	61 ± 4

Tableau 4 – Résultats des analyses du mercure (en ng g⁻¹) dans les matériaux de références par Milestone DMA-80 au LMTG à Toulouse. Toutes les incertitudes sont en 2SD.

Une sélection de 12 échantillons de moules et de 16 échantillons de sédiments ont été préparés par voie humide : 50 à 500 mg d'échantillon ont été attaqués par 1 mL HCl et 3 mL HNO₃ concentrés et bi-distillés pendant 12h à 80°C dans des récipients en verre (Laffont *et al.*, 2009).

Pour l'analyse isotopique du mercure, les minéralisats ont été dilués pour obtenir une concentration entre 1 et 5 ng g⁻¹ Hg et ramenés à 20% (v/v) d'acide, puis analysés par « cold vapor – multi-collector – inductively coupled plasma mass spectrometry » (CV-MC-ICP-MS) à l'Observatoire Midi-Pyrénées à Toulouse. Cette méthode consiste en la réduction de Hg (II) en solution par 3% SnCl₂ en Hg (0) gazeux lequel est introduit dans le plasma de l'ICP-MS.

Pour l'analyse isotopique du zinc, les minéralisats ont été purifiés par chromatographie liquide sur résine anionique Biorad AG-1-X8 (Sonke *et al.*, 2008). Ceci permet une séparation efficace avec rendement de 100% de la matrice de l'échantillon. Ensuite l'échantillon purifié a été repris par 2% HNO₃ et analysé par MC-ICP-MS avec Cu comme standard interne. Des matériaux de références certifiées (CRM) ont assuré le contrôle de qualité d'analyses (Tableau 5).

CRM	Résultats	Valeurs publiées	Références
UM-Almaden (Hg cinabre)	-0,48 ± 0,01	-0,54 ± 0,08	Blum and Bergquist, 2007
		-0,48 ± 0,16	Sonke and <i>al.</i> , 2010
NIST 1944 (Hg sédiment)	-0,51 ± 0,23	-0,42 ± 0,14	Biswas and <i>al.</i> , 2008
		-0,54 ± 0,07	Foucher and Hintelmann, 2006
JMC-Zn-lmtg	0,15 ± 0,13	0,10 ± 0,04	Standard LMTG interne

Tableau 5 – Résultats des analyses δ²⁰²Hg et δ⁶⁶Zn dans les matériaux de références par MC-ICP-MS. Toutes les incertitudes sont en 2SD.

En supplément, nous avons mesuré la spéciation du mercure dans les moules, c'est-à-dire la part des formes inorganiques (IHg) et méthylées (MeHg). Les espèces IHg et MeHg ont été extraites de 30 mg de matrice de moule dans 5 mL TMAH par un système à micro-ondes (CEM Discover, 5 min à 80°C). Suite à l'extraction, des spikes enrichis en Me²⁰¹Hg et I¹⁹⁹Hg ont été ajoutés aux solutions. Après ajustement du pH à 4 (acide acétique/ acétate de

sodium), 0,1 mL de tétrapropylborate de sodium et 0,5 mL d'isooctane ont assuré la dérivation des espèces du mercure. L'analyse d'IHg et MeHg a été effectuée par chromatographie gazeuse (Trace GC Ultra, Thermo) et détection par HR-ICP-MS (Element XR, Thermo) à Toulouse. Des matériaux de références certifiées (CRM) ont assuré le contrôle de qualité d'analyses (Tableau 6).

CRM	IAEA 86 (cheveux humains)	TORT 2 (lobster)
[MeHg] mesure	250 ± 26	142 ± 2
[MeHg] certifié	258 ± 15	152 ± 13

Tableau 6 – Résultats des analyses de spéciation du Hg dans les matériaux de références par CV-MC-ICP-MS (en ng g⁻¹ Hg). Toutes les incertitudes sont en 2SD.

4.2 - Résultats et discussion

4.2.1 - Evolution des teneurs et signatures isotopiques en zinc.

RHAPSODIS

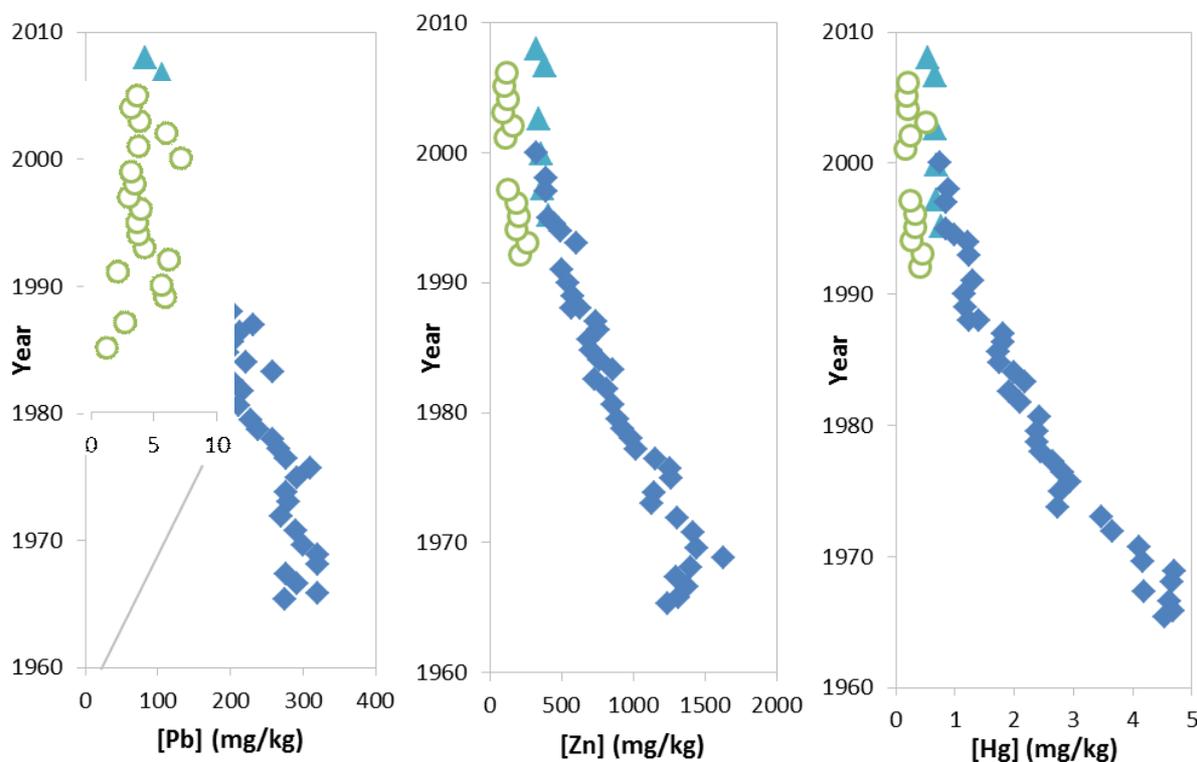


Figure 17. Evolution des concentrations en Pb (mg/kg) en Zn (mg/kg) et en Hg mg/kg) en fonction de l'âge de dépôt dans la carotte RHAPSODIS dans le port de Rouen (carotte 2MV1 en triangles, carotte 2VC1 en diamants) et dans les moules du réseau ROCCH (cercles verts, site Cap de la Hève). Les âges des sédiments sont évalués à partir des datations en ¹³⁷Cs.

La figure 17 montre l'évolution temporelle des teneurs en Hg et Zn dans la carotte de sédiment RHAPSODIS dans le port de Rouen (symboles bleus). Les teneurs en plomb, discutées plus haut, sont incluses pour comparaison. La diminution progressive de la concentration de métaux vers la surface de la carotte reflète une baisse générale en plomb, mercure et zinc qui transitent le bassin de la Seine. Les teneurs minimales en 2008, 83 mg/kg Pb, 329 mg/kg Zn et 0,54 mg/kg Hg, sont anthropiques à plus de 80% par rapport aux teneurs publiées des sédiments préindustriels de 0,02 mg/kg Hg (Cossa *et al.*, 2003) et de 60 mg/kg Zn (Thévenot *et al.*, 2007). Ceci implique que les compositions isotopiques du plomb, zinc et mercure représentent une mélange des sources anthropiques diverses dans le bassin et estuaire de la Seine sans que le composant naturel soit facilement identifiable (John *et al.*, 2007 ; Chen *et al.*, 2009 ;).

La figure 18 montre l'évolution concomitante des signatures isotopiques du zinc ($\delta^{66}\text{Zn}$) dans la carotte RHAPSODIS, et dans les moules du réseau ROCCH. Les teneurs en zinc dans les sédiments et moules sont rappelées à gauche. Sonke *et al.* (2002, 2008) ont montré que dans des sédiments similaires à ceux de RHAPSODIS, c'est à dire anoxiques et fortement pollués, malgré une légère mobilité du Zn (<30%), aucun changement de la signature isotopique $\delta^{66}\text{Zn}$, n'était associé à cette mobilité. Les $\delta^{66}\text{Zn}$ des couches sédimentaires profondes représentent donc les $\delta^{66}\text{Zn}$ des sédiments au moment de leur dépôt.

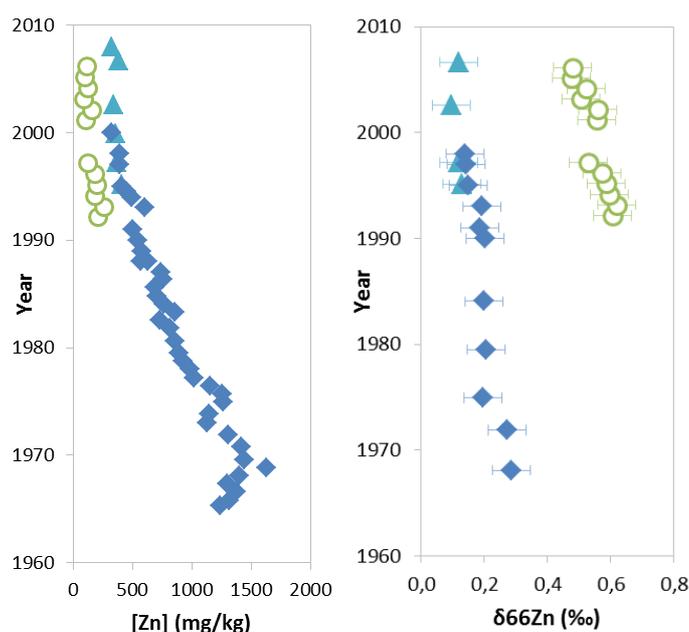


Figure 18. Evolution des concentrations (mg/kg) et signatures isotopique du Zn ($\delta^{66}\text{Zn}$, ‰) en fonction de l'âge de déposition dans la carotte RHAPSODIS dans le port de Rouen (carotte 2MV1 en triangles, carotte 2VC1 en diamants) et dans les moules du réseau ROCCH (cercles verts, site Cap de la Hève).

La diminution en $\delta^{66}\text{Zn}$ vers la surface dans les sédiments RHAPSODIS pourrait donc représenter un changement dans les sources principales du zinc dans la Seine. Les $\delta^{66}\text{Zn}$ des sédiments de RHAPSODIS (de +0,1 à +0,3 ‰) sont similaires aux $\delta^{66}\text{Zn}$ des minerais de Zn utilisés dans la métallurgie ($0,16 \pm 0,20$ ‰, 2SD ; Sonke *et al.*, 2008)), du zinc métallique produit par la métallurgie et abondant sur les toits de Paris ($0,19 \pm 0,11$ ‰, 2SD ; John *et al.*, 2007)), du zinc dans les MES des eaux de drainage urbaines (apport des routes et des toits) de Paris ($0,16 \pm 0,20$ ‰ ; Chen *et al.*, 2009). Cloquet *et al.* (2006) ont montré que les particules

émises par l'activité urbaine, qui vont donc retomber sur les sols et être amenées jusqu'à la Seine par lessivage, ont un $\delta^{66}\text{Zn}$ compris entre 0 et 0,3‰ avec une valeur moyenne de $0,13 \pm 0,12\text{‰}$ pour les particules émises par les usines d'incinération des déchets et une valeur de $0,12 \pm 0,21 \text{‰}$ pour les aérosols urbains. Par contre, les valeurs $\delta^{66}\text{Zn}$ naturels du bassin de la Seine, reflétées par les eaux et MES en amont de Paris et les roches granitiques et carbonates, sont tous en excès de 0,3‰ jusqu'à 0,9‰ (Chen *et al.*, 2009). Ceci confirme que même les sédiments récents à Rouen sont dominés par du zinc anthropique et non pas naturel.

Peut-on attribuer les sources dominantes du zinc au fil des années par ce changement subtil des signatures isotopiques du zinc ? La Figure 19 montre $\delta^{66}\text{Zn}$ en fonction de $1/[\text{Zn}]$. Ce mélange binaire entre deux sources de zinc semble bien décrire les variations en teneurs en zinc et $\delta^{66}\text{Zn}$ pendant la période 1964 (en haut à gauche) à 2007 (en bas à droite). Les émissions du zinc par les usines métallurgiques et les déchets métallurgiques, comme des terrils, sont caractérisés par des $\delta^{66}\text{Zn}$ variables. A proximité des usines métallurgiques, plusieurs études montrent des émissions et dépôts atmosphériques de signature comprise entre 0,1 et 0,4 ‰ (Sonke *et al.*, 2008 ; Mattioli *et al.*, 2009 ; Shiel *et al.*, 2010). Mattioli *et al.* (2009) ont observé des particules fines à distance jusqu'à -0,5 ‰. Sonke *et al.* (2008) ont observé des terrils de zingueries avec un $\delta^{66}\text{Zn}$ élevé jusqu'à 1,4‰, lesquels ont été retrouvés dans les sédiments du Lot avec un $\delta^{66}\text{Zn}$ moyenne de +0,9‰. Il est donc fort probable que les rejets des usines métallurgiques dans le bassin de la Seine ont entraîné des MES riches en zinc anthropique avec $\delta^{66}\text{Zn}$ élevé. L'évolution du $\delta^{66}\text{Zn}$ de +0,3‰ en 1964 à +0,1‰ en 2007 dans la carotte RHAPSODIS est donc compatible avec un changement majeur dans les principales sources du zinc vers la Seine, à savoir un passage d'un impact mesurable des déchets et émissions métallurgiques (>0,3‰) en 1964 vers une source dominée par les effluents urbains de Paris, y compris les stations de traitement d'eaux (0,1‰), les incinérateurs d'ordures et le lessivage des toits en zinc.

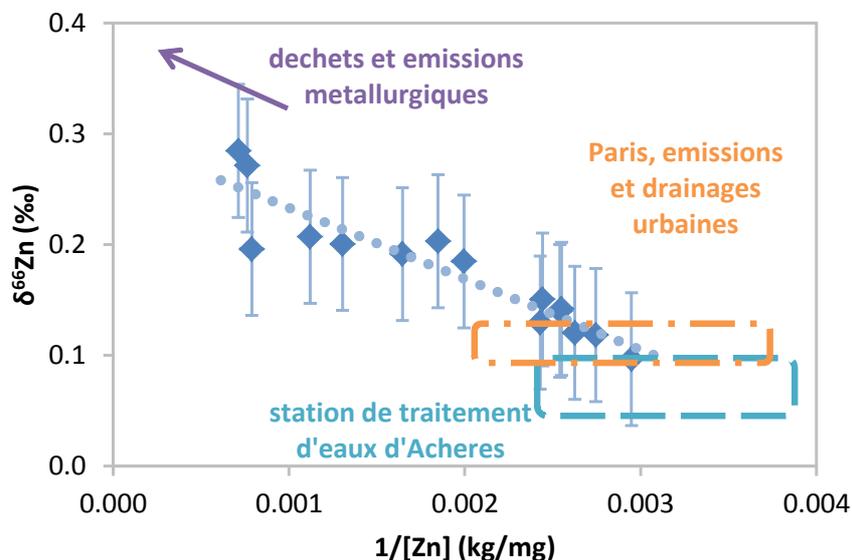


Figure 19. Diagramme de mélange isotopique en espace $1/[\text{Zn}]$ (kg/mg) vs. $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) pour les sédiments de RHAPSODIS. Un mélange binaire entre deux sources de zinc semble bien décrire les variations en teneurs en zinc et $\delta^{66}\text{Zn}$ pendant la période 1964 (en haut à gauche) à 2007 (en bas à droite). L'évolution du $\delta^{66}\text{Zn}$ de +0,3‰ en 1964 à +0,1‰ en 2007 est compatible avec des sources de déchets et émissions métallurgiques (>0,3‰) et des effluents des stations de traitement d'eaux de Paris (0,1‰).

ROCCH

Dans les moules du Cap de la Hève les teneurs en zinc diminuent également entre 1992 et 2006, en parallèle avec les observations RHAPSODIS (Figure 18). La Figure 20 illustre les corrélations du zinc (r^2 de 0,78) et du mercure (r^2 de 0,86) entre les sédiments et les moules pour les années correspondantes. Ceci suggère que la concentration des métaux dans les MES contrôle en première ordre les teneurs en métaux des moules.

Dans la Figure 18, on note la tendance similaire dans l'isotopie du zinc entre les moules et sédiments : le $\delta^{66}\text{Zn}$ est progressivement enrichi en isotopes légers entre 1992 et 2006. Par contre le $\delta^{66}\text{Zn}$ des moules est enrichi en isotopes lourds par rapport au $\delta^{66}\text{Zn}$ des sédiments de 0,4‰. Deux hypothèses expliquent cette dernière observation : 1) l'assimilation du zinc par les moules induit un fractionnement isotopique de 0,4 ‰, ou 2) le $\delta^{66}\text{Zn}$ des moules est un mélange entre un pôle eau de mer et un pôle fleuve (Seine) au Cap de la Hève. L'assimilation des métaux traces par les organismes biologiques est connue pour enrichir les isotopes lourds dans les tissus. Par exemple pour le zinc, l'assimilation par des racines de plantes ou par les diatomées montre des facteurs de fractionnement de +0,1 à 0,4‰ (Weiss *et al.*, 2005 ; Gelabert *et al.*, 2006). Concernant les MES dans les eaux côtières, une étude publiée en 2008 suggère que les $\delta^{66}\text{Zn}$ des MES dans la Manche ont une valeur autour +1,1‰ (Petit *et al.*, 2008), laquelle permet effectivement un mélange binaire entre ces deux pôles.

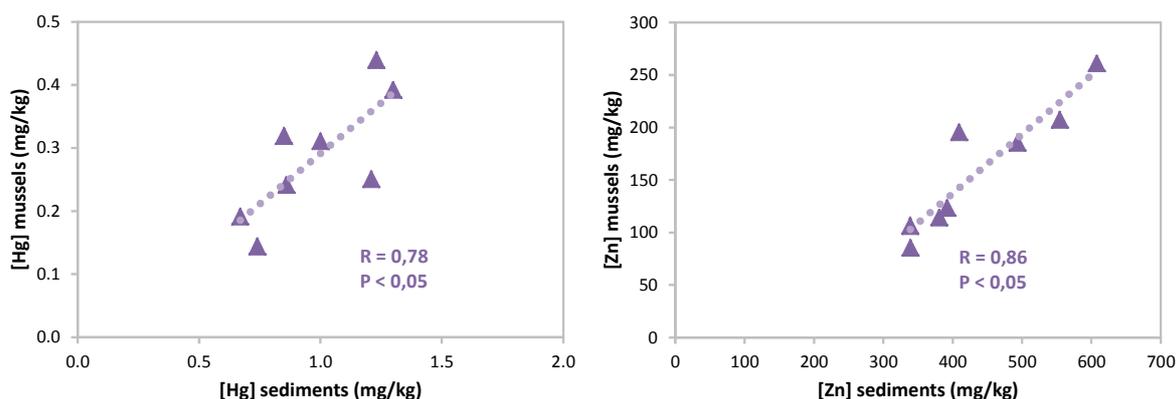


Figure 20. Relation entre les teneurs en mercure (à gauche) et le zinc (à droite) dans les sédiments RHAPSODIS vs. les moules du Cap de la Hève (gauche). Les années du dépôt de sédiments correspondent aux années de prélèvement des moules.

MES à Poses

L'analyse de $\delta^{66}\text{Zn}$ des échantillons de MES au MC-ICP-MS a été réalisée en deux séquences, la première étant composée des échantillons de la série PESEO-1 et PESEO-2 soit les échantillons couvrant le gradient de salinité alors que la deuxième séquence d'analyse regroupe les échantillons de la série temporelle à Poses. Seuls les résultats de cette seconde séquence seront présentés dans ce rapport. En effet les échantillons d'eau salée présentent des résultats aberrants avec des rendements de séparation sur colonne inférieurs à 50% et des corrections de biais de masse très largement supérieures à la normale. Les teneurs en mercure dans les MES n'étaient pas suffisantes pour la détermination du $\delta^{202}\text{Hg}$.

La Figure 21 montre les résultats du $\delta^{66}\text{Zn}$ au cours de l'année 2009. $\delta^{66}\text{Zn}$ est resté plus ou moins constant avec des valeurs comprises entre 0,10 et 0,15 ‰. La seule exception notable est la valeur de janvier qui atteint les 0,20‰. Le débit de la Seine en janvier était le plus important sur notre période d'observation (Figure 9a). Chen *et al.* (2009) montrent la même tendance, à savoir que le $\delta^{66}\text{Zn}$ des MES augmente avec le débit de la Seine à Paris (Figure 21, droite). Il est donc possible que les événements de pluies qui précèdent les crues importantes sont susceptibles de mobiliser un pôle de zinc avec $\delta^{66}\text{Zn} \geq +0,2$ ‰. Si Chen *et al.* (2009) interprètent ce pôle comme étant des particules de silicates naturels, il semble également possible que ce pôle représente des anciennes retombées atmosphériques industrielles du 20^{ème} siècle, stockées dans les sols du bassin de la Seine.

L'étude de Chen *et al.* (2009) sur les MES s'arrête à Rouen et montre une valeur de $\delta^{66}\text{Zn}$ des MES de +0,10‰ en 2006 à Rouen, en accord avec le $\delta^{66}\text{Zn}$ de +0,11‰ que l'on observe dans les couches de sédiments de RHAPSODIS les plus récentes (1997-2007, Figure 18) et en accord avec les MES prélevées à Poses en 2009 (Figure 21, $\delta^{66}\text{Zn} = 0,12 \pm 0,03$ ‰).

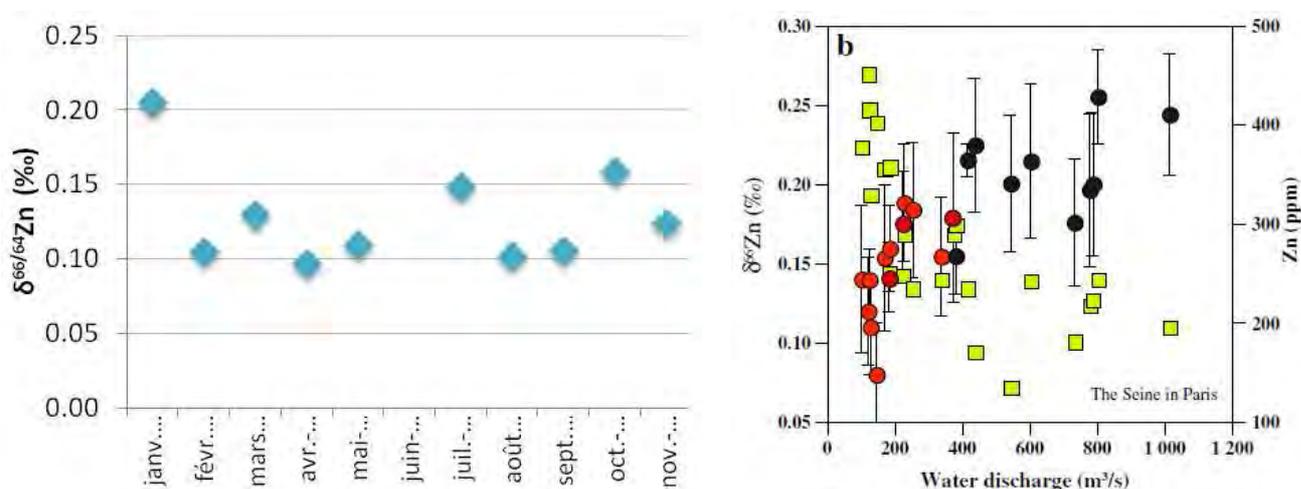


Figure 21. Gauche : Evolution temporelle de la signature isotopique du zinc ($\delta^{66}\text{Zn}$) dans les MES à Poses de janvier à novembre 2009. Droite : concentrations du zinc (jaune, mg/kg MES) et $\delta^{66}\text{Zn}$ (rouge, et noire) en fonction du débit de la Seine à Paris

4.2.2 - Evolution spatio-temporelle des teneurs et signatures isotopiques en mercure.

La figure 22 reprend l'évolution des teneurs en mercure de RHAPSODIS en parallèle avec les signatures dépendantes ($\Delta^{202}\text{Hg}$) et indépendantes ($\Delta^{199}\text{Hg}$, voir plus bas) de la masse. Pour le mercure, une importante diminution est à noter entre 1990 et 2000 puisque le $\Delta^{202}\text{Hg}$ passe de -0,65 à -0,05 ‰ pour les sédiments et de -0,6 à pratiquement +0,2 ‰ pour les moules en une dizaine d'années. Le $\Delta^{202}\text{Hg}$ des sédiments profonds est relativement proche de celui provenant des minerais de cinabre (HgS) ; en effet ceux-ci présentent un $\Delta^{202}\text{Hg}$ moyen de -0,7‰ (Smith *et al.* 2005, 2008). Une compilation sur les mercures liquides montre également une signature isotopique moyenne proche de celle trouvée dans les sédiments profonds avec un $\Delta^{202/198}\text{Hg}$ de l'ordre de -0,4‰ (Sonke *et al.* 2010 ; Laffont *et al.*,

2011). La contamination des sédiments profonds pourrait donc être reliée à des rejets directs dans les eaux de la Seine de mercure provenant d'ordures ménagères et industrielles.

Un changement brusque en composition isotopique du mercure dans les sédiments a lieu entre 1993 et 1995 et accompagne une chute en mercure dans les MES de 1,23 à 0,85 mg/kg. A partir de 1995 la contamination des sédiments de surface montrent un $\delta^{202}\text{Hg}$ autour de -0,05 ‰ à +0,2 ‰. En effet à partir de 1970 les premières mesures de restriction ont entraîné une nette diminution d'utilisation du mercure notamment dans les usines d'électrolyse à cathode de mercure pour la production de chlore et de soude, et à partir de 1990 l'interdiction de la vente de thermomètres au mercure, l'interdiction du mercure dans les piles et dans les matériaux automobiles ainsi que l'obligation d'installer des séparateurs-récupérateurs d'amalgames dentaire pour les dentistes ont permis de faire diminuer considérablement l'apport direct de mercure (provenant directement des minerais de cinabre) dans la Seine (Thévenot *et al.*, 2009). La contamination récente, depuis 1994, en mercure et caractérisée par un $\delta^{202}\text{Hg}$ autour de -0,05 ‰ à +0,2 ‰ est difficile à identifier sans une caractérisation plus profonde des sources du mercure du bassin de la Seine (dépôts atmosphériques, sols, eaux traitées etc.)

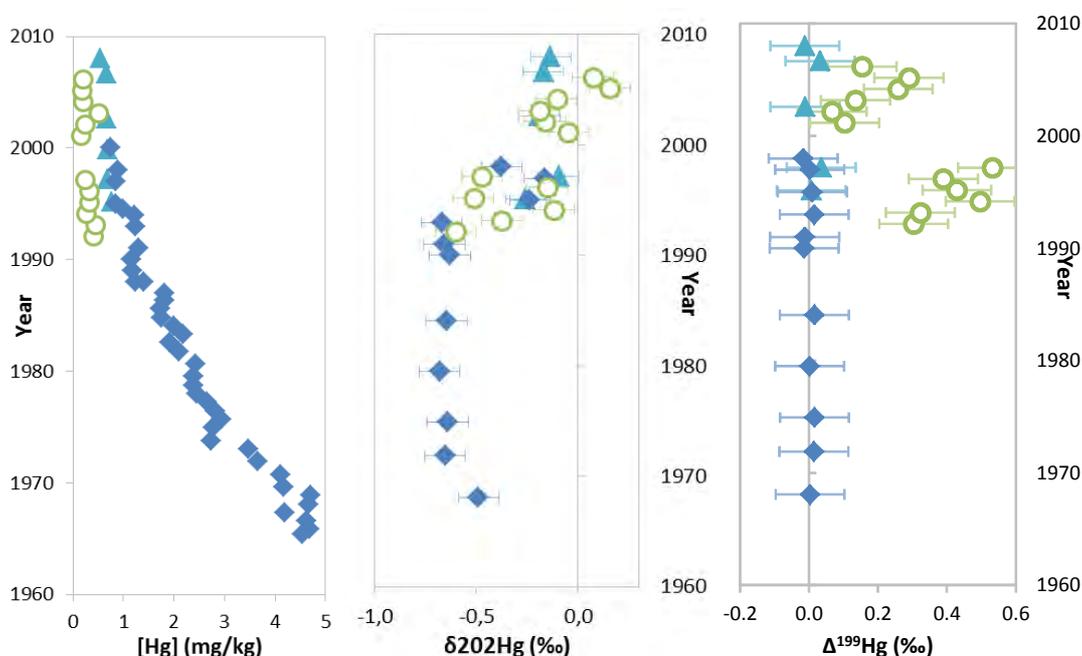


Figure 22. Evolution des signatures isotopiques dépendantes ($\delta^{202}\text{Hg}$, ‰) et indépendantes ($\Delta^{199}\text{Hg}$, ‰) de la masse du mercure en fonction de l'âge de déposition dans la carotte RHAPSODIS dans le port de Rouen. Pour comparaison l'évolution parallèle des teneurs en mercure et en $\delta^{202}\text{Hg}$ dans les tissus de moules dans l'estuaire de la Seine (au Cap de la Hève).

ROCCH

Spéciation du mercure dans les moules du Cap de la Hève.

La spéciation du mercure dans les moules a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un ICP-MS. Les résultats que nous avons obtenus quant aux pourcentages

de MeHg dans les moules sont représentés sur la figure 23. Le pourcentage de MeHg dans les moules augmente progressivement entre 1992 et 2006 ; si l'on ne prend pas en compte le pic de 2003, l'évolution est relativement constante et plutôt bien corrélée avec le temps. Il passe d'environ 20% au début des années 90 à pratiquement 40% en 2006. Bien que le pourcentage de MeHg ait doublé entre 1992 et 2006, la concentration est quant à elle restée relativement constante comme l'indique la figure 23. En effet elle est restée stable aux alentours de 100 ng g⁻¹ depuis une quinzaine d'années. Ce n'est donc pas la concentration en MeHg dans les moules qui fait varier le pourcentage de MeHg, mais au regard de la figure 23 c'est la concentration en IHg qui en est responsable. En effet ce sont les variations de la concentration en IHg qui contrôlent le pourcentage en MeHg et en HgT dans les moules. La concentration totale en Hg dans les moules est donc fortement corrélée avec la concentration en IHg (R = 0,995). L'importante diminution du IHg dans les moules depuis 1992 a entraîné une forte diminution de la concentration totale en Hg. En effet, la concentration a été pratiquement divisée par deux en quinze ans, elle est passée de 392 ± 8 ng g⁻¹ en 1992 à 191 ± 9 ng g⁻¹ en 2006. Il est à noter un pic de HgT en 2003 avec une concentration qui atteint 550 ± 26 ng g⁻¹.

L'intérêt de ces observations sur la spéciation du mercure dans les moules est le fait que malgré une diminution des teneurs en Hg total dans les sédiments et les moules, les teneurs en MeHg restent constantes. Or c'est le MeHg qui est l'espèce toxique le plus préoccupante vis-à-vis la santé de l'écosystème et l'impact sur l'homme, et non pas le IHg.

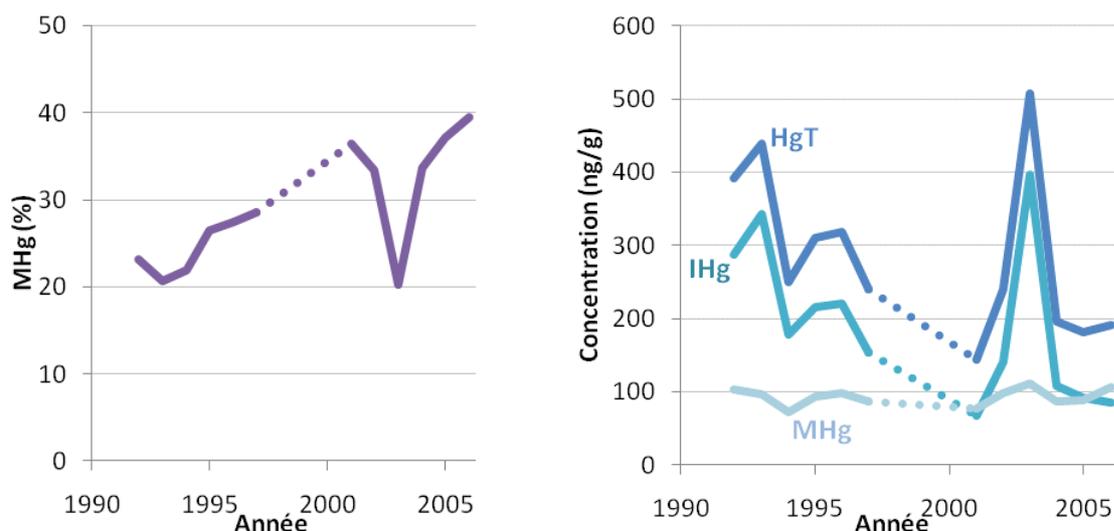


Figure 23. Evolution de la spéciation du mercure dans les moules du ROCCH (site de Cap de la Hève, 1992 – 2006). Les concentrations en méthylmercure (MHg) sont relativement constantes, pendant que les concentrations en mercure inorganique (IHg) diminuent.

Le fractionnement isotopique indépendant de la masse (MIF)

Le mercure a la particularité de pouvoir présenter un fractionnement isotopique indépendant de la masse (MIF) qui affecte les isotopes impairs (Bergquist et Blum, 2007). Sur un graphique tri-isotopique cela est mis en évidence par le non-alignement des mesures sur la droite de fractionnement dépendant de la masse (MDF) théorique. Le MIF correspond à l'écart entre la composition isotopique mesurée et la composition isotopique théorique seulement dépendante de la masse :

$$\Delta^{199}\text{Hg} = \delta^{199}\text{Hg} - 0,252 \times \delta^{202}\text{Hg}$$

$$\Delta^{201}\text{Hg} = \delta^{201}\text{Hg} - 0,752 \times \delta^{202}\text{Hg}$$

Les moules de l'estuaire de la Seine présentent cette particularité (Figure 22). En effet le fractionnement observé est en partie dû à un autre phénomène que la différence de masse entre les isotopes. Le MIF observé varie entre 0,3 et 0,5‰ entre 1992 et 1997 et entre 0,3 et 0,1 ‰ entre 2001 et 2006. D'après la figure 24, le phénomène responsable de ce MIF est la photo-dégradation du MeHg. En effet une droite de pente proche de 1,3 dans un graphique représentant la relation entre $\Delta^{199}\text{Hg}$ et $\Delta^{201}\text{Hg}$ indique qu'il y a eu photo-dégradation du MeHg en solution aqueuse (Bergquist et Blum, 2009). Il est également probable que c'est uniquement l'espèce MeHg dans les moules qui est porteuse de l'anomalie, et que les espèces IHg ont des $\delta^{199}\text{Hg}$ et $\delta^{201}\text{Hg}$ de zéro.

Le mercure dans les sédiments RHAPSODIS, dominé par les formes inorganiques IHg, ne montre pas d'anomalies MIF (Figure 22). Cela indique que, *a priori*, le mercure dans les MES qui arrivent à Poses n'est pas affecté par un MIF. D'après ces résultats, le mercure ingéré par les moules provient soit de l'estuaire où il aurait subi une photo-dégradation lors du cheminement jusqu'à la mer soit directement de la mer. Pour valider l'une ou l'autre de ces hypothèses il faudrait faire des analyses de l'isotopie de l'eau de mer et de l'eau de l'estuaire suivant le gradient de salinité. Une exploration spatiale de la spéciation du mercure et ses signatures isotopiques sur tous les sites ROCCH de l'estuaire de la Seine peut également apporter une réponse à ces questions. La Figure 24 montre que le MIF dans les moules a diminué entre la période 1992-1997 et 2001-2006. Cette variation peut être due à un ensemble de facteurs intra-estuariens comme des variations en méthylation - photodéméthylation, ou si le MeHg provient des eaux marines des variations d'apport de ce pôle marin. La corrélation entre le débit de la Seine et les anomalies est faible ($r^2=0,45$) mais significative (Figure 24). Ceci suggère que pendant des faibles débits de la Seine, l'apport du MeHg sur le site du Cap de la Hève est dominé par le pôle marin caractérisé par du MeHg avec $\delta^{199}\text{Hg}$ élevé. Au contraire pendant des fortes crues le pôle fluvial caractérisé par des faibles $\Delta^{199}\text{Hg}$ domine.

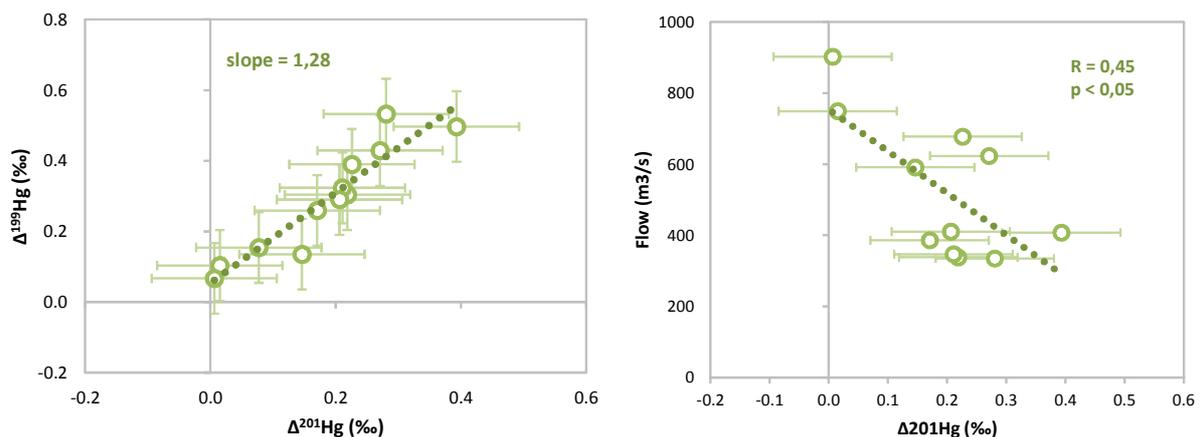


Figure 24. A gauche : relation entre les deux signatures isotopiques indépendantes de la masse du Hg, $\Delta^{199}\text{Hg}$ et $\Delta^{201}\text{Hg}$ (‰) des moules au Cap de la Hève. La pente de 1,28 est compatible avec la photo réduction du méthyl-mercure dans l'eau comme processus d'origine. A droite : relation significative ($r=0,45$, $p<0,05$) entre le débit de la Seine dans l'année qui précède le prélèvement des moules au Cap de la Hève et la signature $\Delta^{201}\text{Hg}$.

4.3 - Synthèse : isotopie du zinc et du mercure dans l'estuaire de la Seine

La Figure 25 synthétise les principaux résultats obtenus dans cette étude. Sur l'année 2009, le fractionnement du zinc dans les MES entrant dans l'estuaire à Poses est relativement constant ($\delta^{66}\text{Zn} = 0,13\text{‰}$). Les valeurs obtenues sont très proches de celles trouvées dans les particules urbaines et dans les MES des rejets de la station d'épuration d'Achères. Dans la zone portuaire de Rouen, les carottes sédimentaires RHAPSODIS montrent une évolution dans les apports de contaminants à la Seine. Les apports anciens de zinc semblent provenir d'un pôle très fortement concentré avec une signature isotopique plus lourde ($\delta^{66}\text{Zn} \geq 0,3\text{‰}$), potentiellement provenant des émissions et effluents métallurgiques. A l'inverse, les sédiments récents, en accord avec ce qui a été trouvé à Poses dans les MES, sont le résultat de la pollution urbaine actuelle.

L'analyse isotopique du mercure dans ces mêmes sédiments RHAPSODIS permet également de tracer les sources de contamination. La contamination ancienne semble être la conséquence de rejets directs de déchets mercuriels industriels et domestiques tandis que la contamination plus récente suggère une autre source qui reste mal définie. Enfin l'analyse de l'évolution temporelle des compositions isotopiques dans les moules de la baie de Seine (Cap de la Hève) indique qu'il y a potentiellement des apports du MeHg marins non négligeables dans l'estuaire.

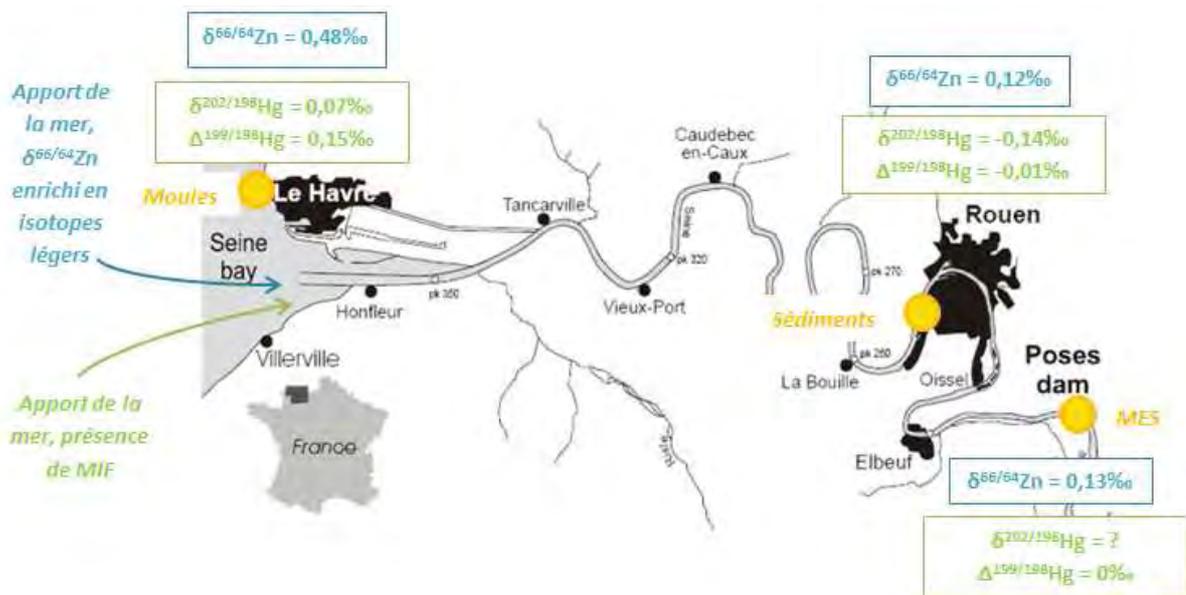


Figure 25 - Schéma récapitulatif de l'isotopie du zinc et du mercure dans l'estuaire de la Seine entre 2006 et 2009 (fond de carte d'après Guézennec et al., 1999)

5. Les isotopes stables du Cd

L'un des objectifs du projet ISOMET était d'explorer l'isotopie du Cd en parallèle avec l'isotopie du Zn et Hg. Le cadmium a huit isotopes stables avec des masses atomiques entre 106 et 116. Les variations des rapports isotopiques du Cd sont exprimés relativement au standard international JMC-Cd-Munster, sur l'échelle 'delta' en ‰:

$$\delta^{114}\text{Cd} = \left(\frac{\left(\frac{^{114}\text{Cd}}{^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{114}\text{Cd}}{^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{JMC-Cd-Mu}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ ‰}$$

Le cadmium forme des liens chimiques ioniques et ne possède pas de différents états redox autres que 0 et II. Ces deux caractéristiques généralement limitent les fractionnements isotopiques, ce qui a été confirmé par la première étude sur la variation isotopique du Cd dans des échantillons géologiques: $\delta^{114}\text{Cd}$ varie moins de 0.44‰ sur terre (Wombacher *et al.*, 2003). Toutefois, deux études ont montré que les isotopes du Cd sont fractionnés dans les usines métallurgiques, avec un potentiel de traçabilité des émissions et effluents du Cd dans l'environnement (Wombacher *et al.*, 2004 ; Cloquet *et al.*, 2006).

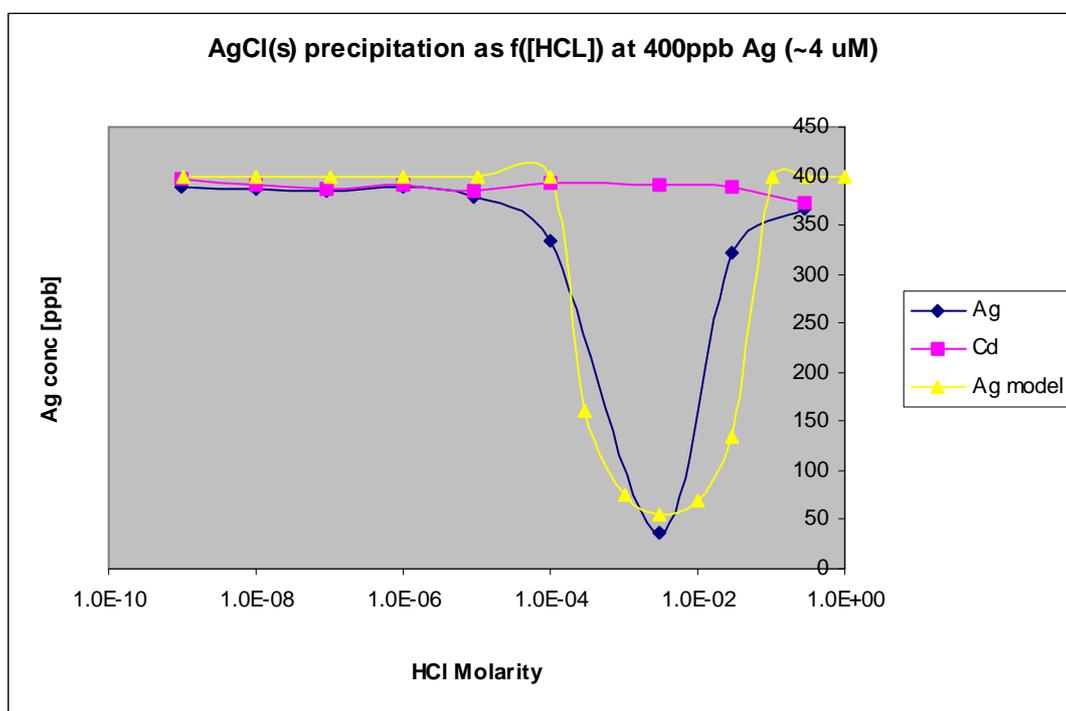


Figure 26 - Comparaison de la chute en concentration de Ag en solution observée et calculée en fonction de la concentration en Cl. Ag est utilisé comme standard interne pour l'analyse isotopique du Cd. La perte en Ag (et en Cd qui coprécipite) perturbe la mesure de l'isotopie du Cd.

Dans le cadre de l'étude ISOMET, nous avons donc choisi de développer la chimie de purification de Cd de Wombacher *et al.* (2003) au laboratoire LMTG afin d'explorer les variations isotopiques du Cd dans les sédiments et les moules de l'estuaire de la Seine. Le protocole de chimie consiste à dissoudre l'échantillon dans des acides concentrés, purifier deux fois le Cd sur la résine échangeuse Biorad AG-1-X8, et doper le Cd purifié avec de l'argent, Ag, pour l'analyse par MC-ICP-MS. Nous avons malheureusement rencontré des problèmes à cette dernière étape : des traces de chlore, Cl, présentes après la chimie de purification ont induit des précipitations de AgCl (s) et perturbé les analyses. Ce problème est illustré dans la Figure 26 où sont comparées la chute de Ag en solution observée et calculée en fonction de la concentration en Cl. La dimension du projet ISOMET n'a pas permis de continuer le développement d'un autre protocole pour le Cd.

6. Conclusions et perspectives

Les analyses isotopiques du plomb, zinc et du mercure dans les différentes matrices biogéochimiques (eau, MES, sédiments, moules) dans l'estuaire de la Seine ont apporté des informations originales sur les sources de ces métaux. Nous y avons observé en particulier une évolution des signatures avec le temps grâce aux observatoires disponibles (banques d'échantillons, carottes). Ces résultats ont toutefois mis en évidence quelques manques tels que l'identification des signatures de sources potentielles : la colonne d'eau marine et/ou estuarienne, les apports anciens qui peuvent encore être disponibles dans des banques ou musées (phosphogypses pour le plomb, rejets de métallurgie pour le zinc). Cette étude suggère aussi d'étudier plus précisément d'autres sources telles que les stations d'épurations.

L'apport de l'isotopie offre une complémentarité assez évidente avec l'étude effectuée par nos collègues de l'équipe RHAPSODIS, en ceci qu'elle caractérise quelques phases sédimentaires avec d'autres outils, apportant par là même des informations originales sur l'origine des sources historiques. En revanche, elle apporte aussi beaucoup de questionnements. En particulier, nous avons dû formuler l'hypothèse d'un phosphogypse extrêmement enrichi en plomb, ce qui constitue une information très surprenante à confirmer.

Les signatures isotopiques du plomb et du zinc suggèrent des changements de la source anthropique principale vers l'estuaire entre 1964 et 2007. En particulier les apports d'usines métallurgiques ont laissé la place pour le zinc urbain provenant des eaux de percolation et les stations d'épuration. Les signatures isotopiques du mercure suggèrent que depuis le début des années 90 une domination par le mercure industriel/technologique a évolué vers une autre source difficilement identifiable par l'isotopie.

La spéciation du mercure dans les moules du ROCCH au Cap de la Hève montre que la diminution des teneurs en mercure total dans les sédiments et les moules représente essentiellement les formes inorganiques du mercure. Par contre, les teneurs en méthylmercure des moules sont restées constantes au fil des années. Or c'est le méthylmercure qui est l'espèce toxique la plus préoccupante vis-à-vis de la santé de l'écosystème et de l'impact sur l'homme, et non pas le mercure inorganique.

Le projet ISOMET a apporté plusieurs éléments sur lequel on pourra s'appuyer dans l'avenir :

- les chroniques historiques renseignent non seulement sur l'histoire, mais aussi sur le présent, et en l'occurrence un carottage tel que RHAPSODIS est très complémentaire de la banque d'échantillons du ROCCH. Il sera intéressant de voir si d'autres carottes de sédiments peuvent remonter encore plus dans le temps pour déchiffrer le rôle de la ville de Paris sur le transfert des éléments par la Seine.
- Il semble que les signatures isotopiques du Zn et Hg marin contrastent fortement avec les signatures de l'apport continental. Les signatures isotopiques du Zn et Hg sont donc un nouvel outil performant pour discriminer des sources en milieu estuarien. Dans le futur on peut envisager une cartographie isotopique de l'écosystème estuarienne afin de mieux comprendre la provenance des métaux lourds dans la biologie.

- Il semble intéressant d'explorer la spéciation du Hg dans une plus grande sélection de moules du ROCCH afin de vérifier si notre site d'étude (Cap de la Hève) est une exception ou non, s'il existe une dynamique saisonnière, et comment varie la spéciation du Hg de façon dans le temps et dans l'espace sur l'hexagone.
- La somme d'informations nouvelles serait avantageusement utilisable par les modèles de circulation des eaux et particules et de l'estuaire, à la condition de se procurer des données additionnelles. Il serait en particulier fort intéressant de simuler le devenir des apports régionaux (phosphogypses en aval de Rouen, apports de l'Eure en amont, autres rejets industriels) au regard en particulier de l'intégrateur que constitue la carotte RHAPSODIS qui est un exceptionnel témoin de l'histoire des rejets dans la région.

7. Références

- Alleman L., Hamelin B., Veron A.J., Miquel J.-C., Heussner S., 2000. Lead sources and transfer in the coastal Mediterranean: evidence from stable lead isotope in marine particles. *Deep-Sea Res. II*, **47** : 2257–2279.
- Arocena J.M., Rutherford P.M. & Dudas M.J., 1995. Heterogeneous distribution of trace elements and fluorine in phosphogypsum by-product *The Science of the Total Environment* **162** : 149-160.
- Bergquist, B.A., Blum, J.D., 2007. Mass-Dependent and -Independent Fractionation of Hg Isotopes by Photoreduction in Aquatic Systems. *Science* 318, 417-420.
- Boust D., Thouroude C., Brunaud C., Rozet M., Solier L., Connan O., Vrel A., Deloffre J. & Lesueur P., 2009. Le remplissage sédimentaire de la darse des Docks : données géochimiques et tendances évolutives (projet RHAPSODIS). *Séminaire scientifique du Programme Seine-Aval*. Mont-Saint-Aignan. 8-10 septembre 2009.
- Boutier B., Chiffoleau J.-F., Auger D. & Truquet I., 1993. Influence of the Loire River on dissolved lead and cadmium concentrations in coastal waters of Brittany. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **36** : 133-145.
- Chen, J., Gaillardet, J., Louvat, P., Huon, P., 2009. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4060-4076.
- Chiffoleau J.-F., Cossa D., Auger D. & Truquet I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine Estuary in low discharge regime. *Marine Chemistry*, **47** : 145-158.
- Chiffoleau J.-F., Auger D. & Chartier E., 1999. Fluxes of selected trace metals from the Seine estuary to the eastern English Channel during the period August 1994 to July 1995. *Continental Shelf Research*, **19** : 2063-2082.
- Chiffoleau J.-F., Auger D., Chartier E., Michel P., Truquet I., Ficht A., Gonzalez J.-L. and Romaña L.-A., 2001a. Spatiotemporal changes in cadmium contamination in the Seine estuary (France). *Estuaries*, **24 (6B)** : 1029-1040.
- Chiffoleau J.-F., Claisse D., Cossa D., Ficht A., Gonzalez J.-L., Guyot T., Michel P., Miramand P., Oger C. & Petit F., 2001b. La contamination métallique. *Fascicule N°8 du Programme Scientifique Seine-Aval*. Edition IFREMER. Plouzané (France). 39 pages.
- Cloquet C., Carignan J., Libourel G., Sterckeman T. & Perdrix E., 2006. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead. *Environmental Science and Technology*,: **40(8)** : 2525-2530
- Cossa D., Meybeck M., Idlafkih Z. & Bombled B., 1994. Etude pilote des apports en contaminants par la Seine. *Rapport Interne de l'IFREMER N° DEL/94.13/Nantes*. IFREMER. Agence de l'Eau Seine-Normandie. Ministère de l'Environnement. 151 pages.

Cossa, D., Laurier, F.J.G., Ficht, A., 2003. Mercury contamination in the Seine Estuary, France: An overview, *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*, pp. 298-320.

Couture R.M., Chiffoleau J.-F., Auger D., Claisse D., Gobeil C. & Cossa D., 2010. Seasonal and Decadal Variations in Lead Sources to Eastern North Atlantic Mussels. *Environmental Science and Technology*, **44(4)** : 1211-1216.

Cozic A., Viollier E., Chiffoleau J.-F., Radford-Knoery J. & Rozuel E., 2008. Interaction between Volatile Reduced Sulfur Compounds and Metals in the Seine estuary (France). *Estuaries and coasts*, **31** : 1063-1071.

Danielsson L.-G., Magnusson B., Westerlund S. & Zhang K., 1982. Trace metal determinations in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction of dithiocarbamate complexes into freon. *Analytica Chimica Acta*, **144** : 183-188

Dillies, R., 2010. Historique des apports en contaminants dans l'estuaire de la Seine sur les 50 dernières années : Etude portée sur les phosphogypses. *MASTER «Sciences de l'Environnement», Spécialité «Environnement-Sol-Eau-Biodiversité»*. Master 2 ESE «Environnement, Sols, Eaux »Université de Rouen.

Ellam R.M., 2010. The graphical presentation of lead isotope data for environmental source apportionment. *The Science of the Total Environment* **408** : 3490–3492.

Ferrand J.-L., Hamelin B. & Monaco A., 1999. Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean sea). *Continental Shelf Research* **19** : 23-47.

Gallon C., Tessier A., Gobeil C. & Carignan R., 2006. Historical Perspective of Industrial Lead Emissions to the Atmosphere from a Canadian Smelter. *Environmental Science and Technology* **40** : 741-747.

Gelabert, A., Pokrovsky, O.S., Viers, J., Schott, J., Boudou, A., Feurtet-Mazel, A., 2006. Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** : 839-857.

Gonzalez J.-L., Thouvenin B., Dange C., Fiandrino A. & Chiffoleau J.-F., 2001. Modelling of cadmium speciation and dynamics in the Seine estuary. *Estuaries*, **24 (6B)** : 1041-1055.

Jarvis, K. E.; Gray, A. L.; Houk, R. S., 1996. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; Blackie Academic & Professional: London.

John, S.G., Park, J.G., Zhang, Z., Boyle, E.A., 2007. The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc. *Chemical Geology* **245** : 61-69.

Komárek M., Ettler V., Chrastný V. & Mihaljevič M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, **34** : 562–577.

Michel P., Chiffoleau J.-F., Averty B., Auger D. & Chartier E., 1999. High resolution profiles for arsenic in the Seine estuary. Seasonal variations and net fluxes to the English Channel. *Continental Shelf Research*, **19** : 2041-2061.

Laffont, L., Sonke, J.E., Maurice, L., Hintelmann, H., Sanchez-Baccarez, Y., Perez, T., Behra, P., 2009. Anomalous Mercury Isotopic Compositions of Fish and Human Hair in the Bolivian Amazon. *Environmental Science & Technology* 43, 8985-8990.

Laffont, L., Sonke, J.E., Maurice, L., Monroy, S.L., Chincheros, J., Amouroux, D., Behra, P., 2011. Hg speciation and stable isotope signatures in human hair as a tracer for dietary and occupational exposure to mercury *Environmental Science & Technology*

Mattielli, N., Petit, J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., Rimetz-Planchon, J., Weis, D., 2009. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb–Zn refinery. *Atmospheric Environment* 43, 1265-1272.

Michel P., Averty B., Chiffoleau J.-F. & Romaña L.-A., 2001. Biogeochemical behavior of arsenic species in the Seine estuary in relation to successive high-amplitude primary production, anoxia, turbidity and salinity events. *Estuaries*, 24 (6B) : 1066-1073.

Petit, J.C., De Jong, J., Chou, L., Mattielli, N., 2008. Development of Cu and Zn Isotope MC-ICP-MS Measurements: Application to Suspended Particulate Matter and Sediments from the Scheldt Estuary. *Geostandard and Geoanalysis Research* 32, 149-166.

ROCCH, 2011. Cahier de procédures et de programmation du ROCCH sanitaire. Edition 2011. http://envlit.ifremer.fr/surveillance/contaminants_chimiques/mise_en_oeuvre

Shiel, A.E., Weis, D., Orians, K.J., 2010. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. *Science of the Total Environment* 408, 2357-2368.

Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J.E., Audry, S., Schafer, J., Viers, J., Blanc, G., Dupre, B., 2008. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters. The Riou Mort-Lot River system. *Chemical Geology* **255** : 295-304.

Sonke, J.E., Hoogewerff, J.A., van der Laan, S.R., Vangronsveld, J., 2002. A chemical and mineralogical reconstruction of emissions from Zn-smelters in the Kempen region, Belgium, based on organic pool sediments. *The Science of the Total Environment* **292** : 101-119.

Sonke, J.E., Schaefer, J., Chmeleff, J., Audry, S., Blanc, G., Dupré, B., 2010. Sedimentary mercury stable isotope records of atmospheric and riverine pollution from two major European heavy metal refineries. *Chemical Geology* **279** : 90-100.

Sonke, J.E., Sivry, Y., Viers, J., Freydier, R., DeJonghe, L., Andre, L., Aggarwal, J., Fontan, F., Dupre, B., 2008. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chemical Geology* **252** : 145-157.

Thouvenin, B., Gonzalez J.L., Chiffoleau J.F., Boutier B. & Le Hir P., 2007. Modelling Pb and Cd Dynamics in the Seine Estuary: *Hydrobiologia* **588** : 109-124.

Véron A., Flament P., Bertho M.-L., Alleman L., Flegal R. & Hamelin B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment*, **33** : 3377-3388.

Vrel A., Deloffre J., Lesueur P., Massei N., Boust D. & Sebag D., 2009. Le remplissage sédimentaire de la Darse des Docks (estuaire fluvial de la Seine) : identification des forçages et variations temporelles. *Séminaire scientifique du Programme Seine-Aval*. Mont-Saint-Aignan. 8-10 septembre 2009.

Weiss, D.J., Mason, T.F.J., Zhao, F.J., Kirk, G.J.D., Coles, B.J., Horstwood, M.S.A., 2005. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytologist* **165** : 703-710.

Wombacher, F., Rehkamper, M., Mezger, K., Munker, C., 2003. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 4639-4654.

Wombacher, F., Rehkamper, M., Mezger, K., 2004. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2349-2357.

Crédit photo couverture : C. Lévêque
Pour tout renseignement, veuillez contacter la coordination scientifique : cdegremont@seine-aval.fr

Le GIP Seine-Aval ne saurait être tenu responsable d'évènements pouvant résulter de l'utilisation et de l'interprétation des informations mises à disposition.

Le GIP Seine-Aval est financé par :

